

DIE ABHÄNGIGKEIT DER DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTEN
EINIGER ORGANISCHER LÖSUNGSMITTEL VOM DRUCK BEI VERSCHIEDENEN
TEMPERATUREN UND IHRE DARSTELLUNG DURCH EINE
VON OWEN UND BRINKLEY ANGEGEBENE BEZIEHUNG

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Adolf Neumann
aus Frankfurt am Main

1963

1964

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Frankfurt am Main



Dekan: Prof. Dr. W. Franz

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Hartmann
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Martienssen

Mündliche Prüfung: 16. Januar 1964

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einführung und Problemstellung	5
A. Die Messungen	
2. Das Messen der Dielektrizitätskonstante	
21. Theoretische Betrachtungen	7
22. Die Meßmethode	9
3. Die Hochdruckanlage	13
4. Die Zelle zum Messen der Dielektrizitätskonstante	
41. Die isolierte Durchführung der Hochfrequenz	15
42. Der Aufbau der Zelle und Zusatzteile	18
43. Der Anschluß der Zelle ans Dipolmeter	24
5. Die Eichung des Meßgerätes	
51. Die Abhängigkeit der unbekannten Dielektrizitätskonstante von bekannten und gemessenen Größen	26
52. Die Eichsubstanzen	27
53. Fehlereinflüsse	
531. Dipolmeter und Eichflüssigkeiten	29
532. Temperatur	30
533. Druck	32
534. Folgerungen	34
54. Die endgültigen Gleichungen für die unbekannte Dielek- trizitätskonstante	35
6. Der Gang der Messungen und die Meßergebnisse	
61. Die Substanzen und ihre Reinigung	37
62. Das Meßverfahren	40
63. Die Meßergebnisse	41
64. Diskussion	57
B. Die analytische Darstellung	
7. Die Formel von OWEN und BRINKLEY	
71. Bemerkungen und Ableitung	67
72. Die Kritik von HÜCKEL und GANSSAUGE	69

	Seite
8. Die Darstellung der Meßwerte durch die Formel von OWEN und BRINKLEY	
81. Die Bestimmung der Größen $A(T)$ und $B(T)$	72
82. Ergebnisse	75
83. Diskussion	
831. Die Größen $A(T)$ und $B(T)$ als freie Parameter	89
832. Die Größe $B'(T)$ aus der TAIT-Gleichung	89
833. Die Temperaturkonstanz der Größe $A\epsilon_0$	93
834. Weiterführende Untersuchungen	96
9. Literaturverzeichnis	98

1. Einführung und Problemstellung

KIRKWOOD hat ein Modell einer Lösung entwickelt (1), das gestattet, aus den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Dipol- bzw. Multipolmolekülen eines gelösten Stoffes und den Lösungsmittelmolekülen in verhältnismäßig einfacher Form die freie Solvatationsenthalpie zu ermitteln. Will man die KIRKWOODschen Ergebnisse zur Berechnung von thermodynamischen Größen, insbesondere von Volumeneffekten anwenden, die bei chemischen Reaktionen in Lösungsmitteln unter hohen Drucken auftreten (2),(3), so setzt dies die Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten (der Kürze wegen mit "DK" bezeichnet) dieser Lösungsmittel bei den entsprechenden Drucken voraus.

Untersuchungen der Druckabhängigkeit der DK von Flüssigkeiten reichen bis ins letzte Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts zurück. Bei RÖNTGEN (4), RATZ (5), ORTVAY (6), FALCKENBERG (7), WAIBEL (8), GRENACHER (9) und CAGNIARD (11) überschreitet der Druckbereich 500 Atm nicht. CHARLOTTE FRANCKE (10) mißt als erste eine Reihe organischer Lösungsmittel bis zu einem Druck von 800 Atm in gleichmäßigen Intervallen. KYROPOULOS (12) führt Messungen bis 3000 at, DANFORTH (13) und CHANG (14), die beide Mitarbeiter von P.W.BRIDGMAN waren, sowie SCAIFE (15) führen solche bis etwa 12000 Atm durch. Ziel dieser Untersuchungen war neben Ermittlung der Funktion $\epsilon = \epsilon(P)$ in erster Linie, den Ausdruck der Molpolarisation

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{S}$$

auf Konstanz zu prüfen. (ϵ : DK, P: Druck, M: Molekulargewicht, S: Dichte) Dabei stellte sich heraus, daß entgegen den Erwartungen der Theorie bei allen untersuchten Flüssigkeiten eine mehr oder minder große Abnahme der Molpolarisation bei steigendem Druck eintritt. Ein anderer Gegenstand der Forschungen war der Einfluß der Frequenz des elektrischen Feldes und des Druckes auf die dielektrische Absorption einiger Flüssigkeiten und den damit verbundenen Abfall des Realteils der DK (13),(15).

Von zwei Ausnahmen abgesehen (13),(14), wurden alle Arbeiten nur bei jeweils einer Temperatur, die meist um 20°C lag, durchgeführt. Wenn man die Druckabhängigkeit der DK bei anderen Temperaturen wissen will, ist man daher auf Vermutungen angewiesen. Außerdem ist der in der Reaktionskinetik interessante Teil von etwa 1 bis 2000

at nur ungenügend vermessen, indem nämlich nur für den Anfangsbereich in hinreichend engen Intervallen Daten aus älteren Arbeiten vorliegen, die jedoch teils nur qualitative Bedeutung haben, während es bei den neueren Untersuchungen auf das Erreichen hoher Drucke ankommt und daher die Druckintervalle entsprechend groß bemessen sind.

OWEN und BRINKLEY (16), (17) ist es gelungen, eine 2-Parameterfunktion zu ermitteln, die das Druckverhalten der DK von Flüssigkeiten analytisch beschreibt:

$$\frac{1}{\varepsilon(P_0)} - \frac{1}{\varepsilon(P)} = A \log \frac{B + P}{B + P_0}$$

Sie ist völlig analog der sog. TAIT-Gleichung, die 1888 TAIT für die Abhängigkeit der Dichte bzw. des spezifischen Volumens vom Druck gefunden hatte. Die beiden obigen Parameter A und B sind reine Temperaturfunktionen, über die OWEN und BRINKLEY noch zusätzlich einige Aussagen machen konnten. Mit Hilfe der in der Literatur vorhandenen Meßwerte, insbesondere der nur in geringer Anzahl vorliegenden Daten, die das Druckverhalten einiger Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen beschreiben, gelang es ihnen, ihre Beziehung experimentell zu begründen.

Vor einigen Jahren haben HÜCKEL und GANSSAUGE (18) Zweifel an gewissen Annahmen von OWEN und BRINKLEY geäußert. Eine Entscheidung darüber läßt sich jedoch nur mit Hilfe von experimentellem Material herbeiführen.

Ziel dieser Arbeit war es daher, die DK einer Anzahl organischer Lösungsmittel, die in reaktionskinetischen Untersuchungen am hiesigen Institut verwendet worden waren, bei mehreren Temperaturen im Druckbereich von etwa 1 bis 1800 at zu bestimmen, wozu zunächst ein geeignetes Gerät zu bauen war, und die erhaltenen Ergebnisse zur Prüfung der Formel von OWEN und BRINKLEY heranzuziehen.

A . Die Messungen

2. Das Messen der Dielektrizitätskonstante

21. Theoretische Betrachtungen

Die Dielektrizitätskonstante ϵ verknüpft den Vektor der elektrischen Feldstärke $\mathcal{E}$ im materieerfüllten Raum mit dem der dielektrischen Verschiebung $\mathcal{D}$:

$$\mathcal{D} = \epsilon \mathcal{E} \quad (1)$$

In ihr ist der Einfluß des elektrischen Feldes auf Atome und Moleküle bzw. größere Aggregate enthalten, der darin besteht, daß eine Verschiebungs- oder zusätzlich noch eine Orientierungspolarisation hervorgerufen wird, je nachdem ohne Feld die Ladungsschwerpunkte der Moleküle oder dgl. zusammenfallen oder nicht. Im ersten Fall werden vom äußeren Feld nur die Ladungsschwerpunkte getrennt, d.h. ein Dipolmoment induziert, im zweiten zusätzlich die bereits ohne Feld vorhandenen permanenten Dipole in Feldrichtung ausgerichtet. Mit dem Vektor der Polarisation erhält man für die dielektrische Verschiebung

$$\mathcal{D} = \mathcal{P} + 4\pi \mathcal{P} \quad (2)$$

Setzt man diese Einflüsse der Feldstärke proportional:

$$\mathcal{P} = \chi \mathcal{E} \quad (3)$$

(χ : dielektrische Suszeptibilität), so ergibt sich:

$$\chi = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \quad (4)$$

Für nicht zu starke Felder und für kleine Frequenzen (statische Felder) ist die DK eine Materialkonstante, und zwar für isotrope Materie eine reine Zahl, für anisotrope ein Tensor zweiter Stufe. In unserem Falle liegen isotrope Stoffe vor.

Da die von äußeren Feldern ausgeübten Kräfte klein gegen die inneren sind, sind die induzierten Dipolmomente auch klein. Sie sind insbesondere klein gegenüber den permanenten Dipolmomenten, so daß die DK der polaren Substanzen wesentlich größer als die der unpolaren ist.

Zum Messen der DK nutzt man meistens die Tatsache aus, daß die

Kapazität eines Kondensators, die im Vakuum ($\epsilon = 1$) C_0 beträgt, sich auf ϵC_0 erhöht, wenn man zwischen die Leiterflächen ein Dielektrikum der DK ϵ gibt. Die DK-Messung wird also auf eine Kapazitätsmessung zurückgeführt.

Bei der Polarisierung der Materie wird Energie verbraucht. Ferner zeigen alle Substanzen im elektrischen Feld eine mehr oder minder große elektrische Leitfähigkeit. Infolgedessen ist ein mit einem Dielektrikum gefüllter Kondensator in einem Wechselstromkreis meßtechnisch immer als eine Parallelschaltung eines idealen Kondensators C (Blindkomponente) und eines Ohmschen Widerstandes R (Wirkkomponente) darzustellen, so daß der Phasenwinkel φ zwischen Spannung und Strom um $\delta > 0$ von 90° abweicht:

$$\varphi = 90 - \delta \quad (5)$$

Den $\tan \delta$ bezeichnet man als dielektrischen Verlustfaktor. Aus der komplexen Darstellung der Widerstände

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (6)$$

erhält man ihn zu :

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega CR} \quad (7)$$

(j : Einheit der imaginären Zahlen, ω : Kreisfrequenz des Wechselfeldes) Da die Leitfähigkeitsverluste, wie aus Gl.(7) hervorgeht, mit wachsender Frequenz abnehmen, spielen sie bei hohen Frequenzen im allgemeinen keine Rolle, so daß in diesen Bereichen für die Verluste die zur Änderung der Polarisierung aufgebrauchte Energie allein verantwortlich ist (DEBYE-Verluste, (19)). Die Erscheinung der dielektrischen Verluste kann man durch Einführung einer komplexen DK beschreiben:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (8)$$

wobei ϵ' der bei verschwindenden Verlusten gemessenen DK ϵ entspricht und ϵ'' ein Maß für die Energieaufnahme der betreffenden Substanz im elektrischen Feld darstellt. Es gilt:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (9)$$

und für die pro Volumen- und Zeiteinheit von dem Medium absorbierte Energie erhält man:

$$W = \frac{\omega E_0^2}{8\pi} \epsilon'' \quad (10)$$

wenn E_0 die Amplitude der elektrischen Feldstärke ist (20).

Die Messung der DK führt man im allgemeinen mit Hilfe von Hochfrequenz durch, um die Leitfähigkeitsverluste auszuschließen sowie um die Kondensatoren hinreichend klein zu halten. Die Frequenz ist dabei jedoch noch so niedrig, daß für niedermolekulare Substanzen bei Zimmertemperatur und Normaldruck immer noch die statische DK ($\omega = 0$) gemessen wird und das Gebiet anomaler dielektrischer Dispersion, in dem ϵ' abfällt und ϵ'' ein steiles Maximum durchläuft, noch nicht erreicht wird. Diese Erscheinung tritt dann ein, wenn infolge des viskosen Widerstandes die Dipolmoleküle dem schnellen Feldwechsel nicht mehr zu folgen vermögen.

22. Die Meßmethode

Man wendet heute im wesentlichen drei Methoden zur Bestimmung der statischen DK an (21): die Brückenmethode, die Resonanzmethode und die Schwebungs- oder Überlagerungsmethode. Im ersten Fall benutzt man eine mehr oder minder umfangreiche Abwandlung der WHEATSTONEschen Brücke oder auch eine andere, im zweiten und dritten bringt man die Frequenz ω eines Schwingkreises mit einer Normalfrequenz ω_0

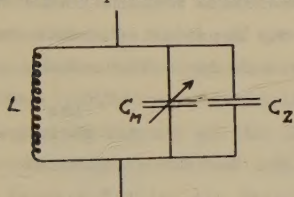


Abb. 1

auf Resonanz. Der Schwingkreis enthält dabei neben einer Induktivität L die zu einer variablen Kapazität (Meßkondensator) C_M parallel geschaltete Meßzelle C_Z (Abb.1). Die durch Variation der DK in der Meßzelle veränderte Kapazität kompensiert man durch entgegengesetzte Änderung der Meßkapazität, so daß

$$C_M + C_Z = \text{const.} \quad (1)$$

und der Schwingkreis in Resonanz mit der Normalfrequenz bleibt. Aus der Kapazitätsänderung des Meßkondensators kann man nun die DK-Änderung bestimmen (19). Bei der Resonanzmethode benutzt man irgendeine Größe, in der sich das Resonanzphänomen ausdrückt (z.B. Anoden- oder Gitterstromänderungen von einstufigen Oszillatoren), direkt als Anzeige. Auf das Überlagerungsverfahren kommen wir weiter unten genauer zurück.

MECKE und SCHUPP (21) haben anhand von 3 Hochleistungsgeräten aus der Literatur die 3 Methoden miteinander verglichen. Sie haben folgende Begriffe eingeführt:

1. Die Ansprechempfindlichkeit als die kleinste relative Kapazitätsänderung $\Delta C/C_{\max}$, auf welche das Anzeigesystem der Meßapparatur noch anspricht.
2. Die Meßempfindlichkeit als die kleinste, vielfach auf 1 Skalenteil des Meßsystems bezogene, einwandfrei reproduzierbare Kapazitätsänderung in Einheiten der Maximalkapazität $\Delta C/C_{\max}$.
3. Die Meßrichtigkeit als die relative Genauigkeit, mit der die zu messende Größe in einem gebräuchlichen Maßsystem bestimmt werden kann ($\Delta \varepsilon/\varepsilon$). In ihr sollen alle sonstigen Fehlerquellen enthalten sein.

Bei ihren Untersuchungen sind MECKE und SCHUPP zu dem Schluß gekommen, daß die höchste Ansprechempfindlichkeit von der Brückenmethode erzielt werden kann. Die Meßempfindlichkeit konnten sie nicht überall ermitteln. Da mit etwa einer Zehnerpotenz unter der Ansprechempfindlichkeit zu rechnen ist, kann man erwarten, daß die Brückenmethode auch die höchste Meßempfindlichkeit besitzt. MECKE und Mitarbeiter haben daher stets Brückenschaltungen benutzt (21), (45), (48). Die Meßrichtigkeit wird in erster Linie durch die Genauigkeit begrenzt, mit der Prüf- und Meßkapazitäten reproduzierbar sind. Allein durch die nicht völlig vermeidbare Wasseraufnahme von Flüssigkeiten aus der Luft (22), liegt die Reproduzierbarkeit von mit Flüssigkeiten gefüllten Kondensatoren in der Größenordnung $\Delta C/C = 10^{-4} - 10^{-5}$. Da eine Meßempfindlichkeit von $\Delta C/C_{\max} = 1 \cdot 10^{-5}$ mit allen Methoden erreicht werden kann, ist es bei der Messung der DK von Flüssigkeiten gleichgültig, welches Verfahren angewandt wird.

Diese Überlegung hat uns bewogen, ein im Institut vorhandenes kommerzielles Meßgerät bei unseren Untersuchungen zu benutzen, und zwar das von der Firma Wissenschaftlich-Technische Werkstätten (Dr. habil. K. SLEVOGT) für Präzisionsbestimmungen der DK entwickelte Dipolmeter DM 01. Die Meßfrequenz liegt hier bei 2,0 MHz, als Anzeigempfindlichkeit wird $\Delta C/C_{\max} = 7 \cdot 10^{-6}$ und als Meßempfindlichkeit bei Verwendung einer mitgelieferten Meßzelle $\Delta \varepsilon/\varepsilon = 4 \cdot 10^{-5}$ angegeben (23).

Das Gerät arbeitet nach der Überlagerungsmethode. Sein Blockschaltbild zeigt Abb. 2. Das Prinzip haben wir oben bereits angedeutet. Überlagerungsgeräte besitzen jedoch im Gegensatz zu reinen Resonanzapparaten zwei Oszillatoren. Generator I ist der Bezugsozillator, der auf eine feste Frequenz abgestimmt ist, die geringfügig

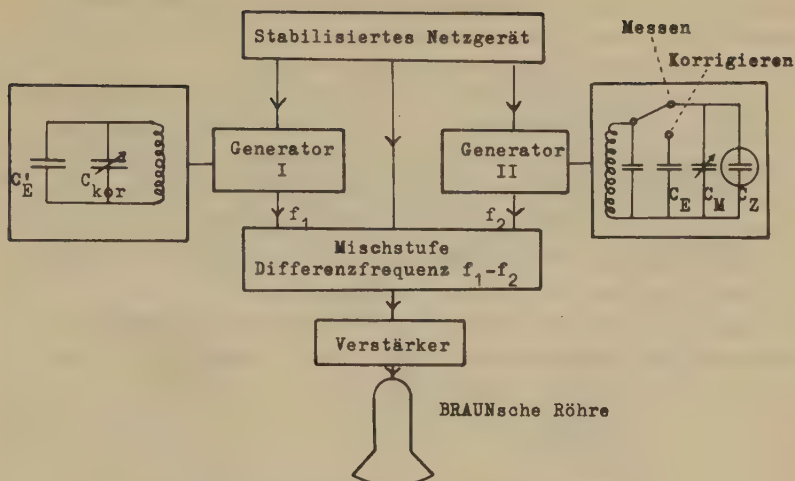


Abb. 2 : Blockschaltbild des Dipometers

durch einen Korrekturkondensator C_{kor} verändert werden kann, der dem Schwingkreiskondensator C_E^i parallel liegt. Im Schwingkreis des Generators II, des Arbeitoszillators, kann man auf einen Vergleichskondensator C_E sowie auf das System der einander parallel liegenden Kapazitäten Meßkondensator + Meßzelle schalten. Die Frequenzen der beiden Oszillatoren werden in einer Mischstufe, bestehend aus einer Hexode, überlagert und die Differenzfrequenz über einen Niederfrequenzverstärker auf die y-Platten einer BRAUNschen Röhre gegeben, an deren x-Platten die Netzfrequenz angelegt ist. Auf dem Bildschirm erscheinen daher LISSAJOUSsche Figuren.

Bei der Messung schaltet man zunächst Generator II auf "Korrigieren", stimmt Generator I mit Hilfe von C_{kor} so ab, daß $f_1 = f_2$ ist (Schwebungsnull auf der BRAUNschen Röhre), schaltet dann Generator II auf "Messen" und verändert C_M so lange, bis wieder Schwebungsnull eintritt. Es besteht also stets die Beziehung:

$$C_E = C_M + C_Z \quad (2)$$

Die Zellenkapazität C_Z setzt sich dabei aus einer festen Schaltkapazität C_S (bedingt durch die Zuleitungen) und einer wirksamen Kapazität C_W , die auf die DK-Änderungen reagiert, zusammen:

$$C_Z = C_S + \epsilon C_W \quad (3)$$

Wenn man die DK zweier Eichsubstanzen kennt, kann man daraus

gemäß Gl.(2) und (3) die Zellenkonstanten C_S und C_W bestimmen. An dieser Stelle sieht man, daß die Meßrichtigkeit durch die Unsicherheit in der DK der Eichsubstanzen begrenzt ist.

C_M ist ein Präzisionsdrehkondensator, der einen Variationsbereich von etwa 60 pF hat. Die Ablesung erfolgt nicht in pF, sondern in dazu proportionalen Skalenteilen (im ganzen 4500 Skt.). Eine beigefügte Korrekturkurve gibt die geringfügigen Abweichungen der Anzeige gegenüber der Linearität an. Durch einen Schalter können zu C_M noch Festkapazitäten parallel geschaltet werden, so daß ein Gesamtvariationsbereich von etwa 120 pF entsteht.

Um Temperatureinflüsse auf die Frequenz der Oszillatoren und die Schaltelemente auszuschließen, sind diese in einem auf 40°C thermostatisierten Gehäuse untergebracht.

3. Die Hochdruckanlage

Zur Messung der Druckabhängigkeit der DK muß eine geeignete Meßzelle in eine Apparatur eingesetzt werden, die es erlaubt, die zu untersuchenden Flüssigkeiten dem gewünschten Druck auszusetzen. In Abb. 3 ist eine schematische Darstellung der Hochdruckanlage gegeben, Abb. 4 zeigt eine Photographie der Apparatur. Einen Teil der Anlage, nämlich Hochdruck-Autoklav (1), T-Stück (2)

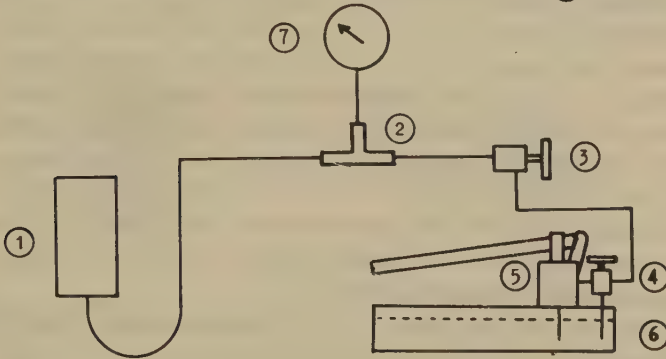


Abb. 3 : Schematische Darstellung der Hochdruckanlage

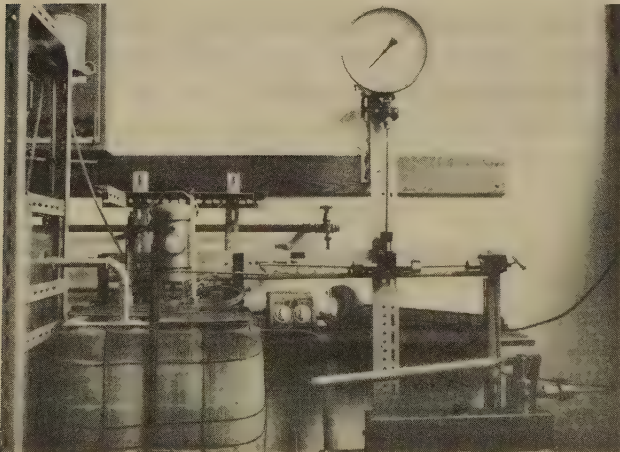


Abb. 4 : Photographie der Hochdruckanlage

und Eckventil (3) (Abb. 3) für einen Betriebsdruck von 2500 atü ließen wir bei der Firma Friedr.UHDE bauen. Zur Druckerzeugung bezogen wir von der Firma W.C.t'HART & Zn (Rotterdam) eine Handpreßpumpe (5) für einen Maximaldruck von 3000 atü, die vor dem Eckventil auf einem Ölbehälter (6) installiert wurde. Unmittelbar an die Handpreßpumpe ist noch ein weiteres Ventil (4) angeschlossen, mit dessen Hilfe der auf der ganzen Apparatur oder nur der auf der Pumpe liegende Druck abgelassen wird, je nachdem das Eckventil offen oder geschlossen ist.

Durch Hochdruck-Rohrleitung 7 x 2,75 mm sind die einzelnen Teile miteinander verbunden. Die Abdichtung erfolgt dabei durch Konusdichtungen: Das konusförmig gedrehte Ende des Rohres wird durch eine Überwurfmutter in die konusförmig angedrehte Bohrung des Autoklaven oder dgl. gepreßt. Der erste Konus ist dabei etwas steiler als der zweite (vgl. Abb. 8).

Als Material für die Teile diente vorwiegend der Edelstahl X22CrNi17. Die Apparatur ist mit reinem Paraffinöl (SHELL-Ondina-Öl 17) als Druckübertragungsflüssigkeit gefüllt.

Zur Messung des Druckes brachten wir ein Feinmeßmanometer der Firma DREYER,ROSENKRANZ & DROOP mit einem Anzeigebereich von 0 bis 2000 atü an (7).

Der Autoklav von etwa 90 ml Fassungsvermögen (100 mm lang, 35 mm ϕ) ist zur Aufnahme der DK-Meßzelle bestimmt. Um die darin befindliche Flüssigkeit auf einer konstanten, definierten Temperatur zu halten, setzten wir den ganzen Autoklaven in ein Paraffinölbad von etwa 50 l Inhalt, das mit Hilfe eines LAUDA-Brückenthermostaten thermostatisiert wird.

4. Die Zelle zum Messen der Dielektrizitätskonstante

4.1. Die isolierte Durchführung der Hochfrequenz

Eine Hauptaufgabe der Arbeit bestand darin, eine geeignete DK-Meßzelle für Hochdruck zu entwickeln. Als wesentliches Problem stellte sich die isolierte Durchführung der elektrischen Zuleitung durch die Autoklavenwand heraus.

Man unterscheidet zwei Arten von isolierten Durchführungen: Entweder verwendet man Hohlkonen (Abb. 5) oder ebene Platten (Abb. 6)

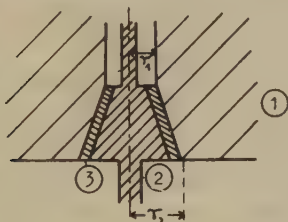


Abb. 5

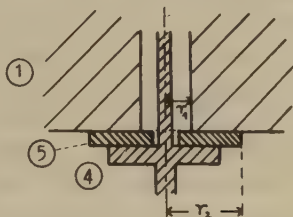


Abb. 6

aus Isolierstoff (24). Im ersten Fall befindet sich zwischen einer konusförmig angedrehten Öffnung in der Autoklavenwand (1) und einem als elektrische Zuleitung dienenden Stahlkonus (2) ein Hohlkonus (3) aus einem Isolierstoff, im zweiten wird eine Isolierstoffplatte (5) durch eine Stahlplatte (4) um die Öffnung herum gegen die Autoklavenwand gepreßt. Beiden Dichtungen liegt das Prinzip der nicht unterstützten Oberfläche zugrunde, wonach der Druck des nicht vollständig aufliegenden Teiles auf seine Unterlage an den aufliegenden Stellen größer ist als der im Druckgefäß herrschende. Die Kräftebilanz ergibt in beiden Fällen für den Druck P' des Isolierstoffes auf die Autoklavenwand, wenn P der Druck im Autoklaven ist:

$$P' = \frac{P}{1 - (r_1/r_2)^2} \quad (1)$$

Voraussetzung für eine Abdichtung ist dabei, daß die aufeinanderliegenden Flächen des Isoliermaterials und des Metalls hinreichend glatt (optisch eben) sind. Diese Bedingung muß desto besser erfüllt sein, je weniger deformierbar der Isolierstoff ist. Bei Stoffen sehr geringer Kompressibilität (Glas, Glimmer, Keramik) ist, wie eigene Untersuchungen zeigten und wie aus Literaturhinweisen (30), (35), (36) hervorgeht, auf diese Weise keine völlige Abdichtung zu erzielen (vgl. nächste Seiten).

In unserem Fall hatten wir folgende Anforderungen an den Isolier-

stoff zu stellen:

1. Er muß druckstabil bis etwa 4000 at sein. Da die Apparatur bis zu Drucken von knapp 2000 at verwendet werden soll, ist gemäß Gl.(1) mit einem Auflagedruck bis zu 4000 at zu rechnen.
2. Er soll möglichst wenig kompressibel sein, damit die durch die Kompressibilität bedingte Änderung der Geometrie unter Druck, die sich in einer Kapazitätsänderung äußert, minimal bleibt.
3. Er darf praktisch keine dielektrischen Verluste im Frequenzgebiet um 1 MHz aufweisen, um die Meßempfindlichkeit und die Meßrichtigkeit des Gerätes nicht zu beeinträchtigen.
4. Er muß resistent gegen organische Lösungsmittel sein, da er mit den zu messenden Stoffen ständig in Berührung kommt.

Im Laufe der Zeit ist von vielen Forschern eine große Anzahl elektrischer Durchführungen verwirklicht worden, und zwar nicht nur zwecks DK-Messung (4)-(15), sondern vor allem für elektrische Methoden der Kompressibilitäts-, Druck- und Temperaturmessung sowie für Leitfähigkeitsbestimmungen. Ein großer Teil der Literaturstellen ist unter (24)-(38) hier aufgeführt.

Wegen des stabileren Sitzes und der besseren Einpassungsmöglichkeit entschieden wir uns für die Konusdurchführung. Das Studium der Literatur legte den Gedanken nahe, wegen der guten Bearbeitbarkeit einen Kunststoff als Isoliermaterial zu verwenden. Die Durchsicht der physikalischen Daten und chemischen Eigenschaften der wichtigsten Kunststoffe (39) zeigte jedoch, daß alle Anforderungen gleichzeitig von keinem Kunststoff hinreichend erfüllt werden. Trotzdem führten wir einige Experimente durch. Dabei erwies sich das weitgehend druckstabile und lösungsmittelresistente Polyamid "Ultramid S" infolge zu großer dielektrischer Verluste als ungeeignet. Außerdem machte sich eine geringe irreversible Verformung bemerkbar. Das in dielektrischer Hinsicht und in seiner Resistenz gegen Lösungsmittel sehr gute Polymethylenoxyd "Delrin" erwies sich als nicht druckstabil.

Daraufhin unternahmen wir Versuche mit Elfenbein, mit dessen Hilfe KYROPOULOS (12) erfolgreiche Messungen machen konnte. Da es jedoch nicht zu vernachlässigende dielektrische Verluste zeigt, verwarfen wir auch dieses Material, obwohl es druckstabil und resistent gegen Lösungsmittel war.

Nach diesen Mißerfolgen verzichteten wir auf einen leicht bearbeitbaren Stoff und wählten das von der Firma STEATIT-MAGNESIA herge-

stellte keramische Material "Frequenta", eine magnesiumsilikatreiche Spezialmasse, die häufig zur Isolation für Hochfrequenzzwecke verwendet wird. Dafür wird angegeben(40):

Druckfestigkeit	$\sigma_{dB} = 9000-10000 \text{ kp/cm}^2$
Elastizitätsmodul	$E = 1,1-1,3 \cdot 10^6 \text{ kp/cm}^2$
Dielektrischer Verlustfaktor	$\tan \delta = 0,3-0,5 \cdot 10^{-3}$ bei 10^6-10^7 Hz

Resistent gegen alle Lösungsmittel mit Ausnahme von Flußsäure. Bei der Herstellerfirma ließen wir daraus kleine Hohlkonen fertigen, die nun in ihren Sitz im Autoklavenverschluß sowie in die der Stahlkonus eingeschliffen werden mußten. Das Schleifen führten wir von Hand aus, da auf der Drehbank keine guten Ergebnisse zu erzielen waren. Als Schleifmittel verwendeten wir nacheinander immer feinere Körnungen von Siliciumcarbid (DEGUSSA) und schließlich am Ende den für optische Feinstschliffe dienenden Elektrokorund 3000 F (NAXOS-UNION).

Dabei zeigte es sich, daß auch durch sorgfältigste Bearbeitung keine völlige Abdichtung des unter Druck stehenden Autoklaven in Übereinstimmung mit den Angaben anderer Experimentatoren zu erzielen war. Das dürfte darin begründet sein, daß sich das Metall infolge seiner Zähigkeit im Gegensatz zu der spröden Keramik nicht so vollständig abschleift, daß alle Unebenheiten in der Metallfläche verschwinden. Sie können sogar beim Schleifen auf die Oberfläche des Isolierstoffes übertragen werden.

Wir suchten daher ein elastisches Material, das in organischen Lösungsmitteln unlöslich war und als dünner Film zwischen die einander berührenden geschliffenen Flächen gebracht werden konnte, um noch vorhandene kleinste Wege für die Flüssigkeit zu versperren. Dazu boten sich vor allem die modernen synthetischen Kleber und vulkanisierbaren Plaste an. Nach verschiedenen Versuchen erwies sich ein Siliconkautschuk, der unter Lösungsmiteleinfluß nur leicht quillt, als geeignet. Er entsteht durch Vernetzung einer von den FARBENFABRIKEN BAYER hergestellten zähflüssigen "Siloprenpaste K1" nach Zugabe eines entsprechenden Vernetzers in wenigen Stunden bei Zimmertemperatur als elastisches Produkt. Durch Bestreichen der geschliffenen Flächen mit der noch zähflüssigen Masse und anschließendes Zusammenpressen der Teile entstand ein dünner Film "Silopren" zwischen Metall und Keramik. Die so vervollkommnete elektrische Durchführung erfüllte alle Forderungen und bereitete keine Schwierigkeiten mehr.

42. Der Aufbau der Zelle und Zusatzteile

Die Meßzelle wurde als Zylinderkondensator gestaltet, der direkt am Autoklavenverschlußteil (1) sitzt. (Abb. 7 zeigt einen Schnitt durch die Meßzelle, Abb. 8 die in den Autoklaven eingesetzte Zelle. Die Zifferangaben in diesem Abschnitt beziehen sich auf diese beiden Zeichnungen.) Der äußere Zylinder (2), der wie der ganze Autoklav auf Erdpotential liegt, ist unmittelbar am Autoklavenverschlußstück angeschraubt, der innere (3) an einem Zapfen, der an dem die Hochfrequenzdurchführung bildenden Stahlkonus (4) sitzt. Dieser ist durch den Keramikonus (5) gegen (1) isoliert. In (4) ist die elektrische Zuleitung (6) eingeschraubt. Sie wird von einer Buchse aus "Degussit" (7), die von einer Mutter (8) gegen (1) gedrückt wird, zusätzlich gehalten. Eine mit Bohrungen versehene in den Außenzylinder eingeschraubte Platte (9) schließt den Meßraum elektrisch ab, so daß der darunter befindliche Raum feldfrei ist. Sie preßt außerdem einen kleinen Zylinder (10) aus dem Isolierstoff "Degussit" gegen den Innenzylinder und verleiht ihm dadurch zusätzlich Stabilität gegen Veränderungen der Geometrie. Die Zylinder und die Bodenplatte wurden aus Messing gefertigt und, um sie gegen Chemikalien resistent zu machen, anschließend vergoldet. Als Material für (1) und (4) verwendeten wir den Edelstahl X22CrNi17.

Um die in der Zelle befindlichen durchzumessenden Flüssigkeiten von dem den Druck übertragenden Paraffinöl zu trennen, haben wir die Zelle mit einem Kolben (11) abgeschlossen. Als Material wählten wir wegen seiner geringen Gleitreibung auf Metall sowie wegen seiner Resistenz gegen Lösungsmittel den Kunststoff "Teflon". Da durch einen zylinderförmigen Kolben keine völlige Abdichtung erzielt werden konnte, fertigten wir uns eine "Teflon"-Doppeltopfmanschette an, die wir mit Hilfe einer Mutter auf einem Edelstahlkern befestigten.

Der Stahlkern des Kolbens sowie das Autoklavenverschlußstück besitzen je eine Bohrung, die eine gehärtete Kugel, die von einer Schraube auf einen Sitz gepreßt wird, druckdicht verschließt (13), (12). Die Bohrungen sind für den Füllmechanismus der Zelle notwendig.

Das Füllen der Zelle mit der zu untersuchenden Flüssigkeit geschieht folgendermaßen: Die beiden Schrauben (12) und (13) sowie die Kugeln werden herausgenommen und ein kurzer Stutzen aus "Teflon"

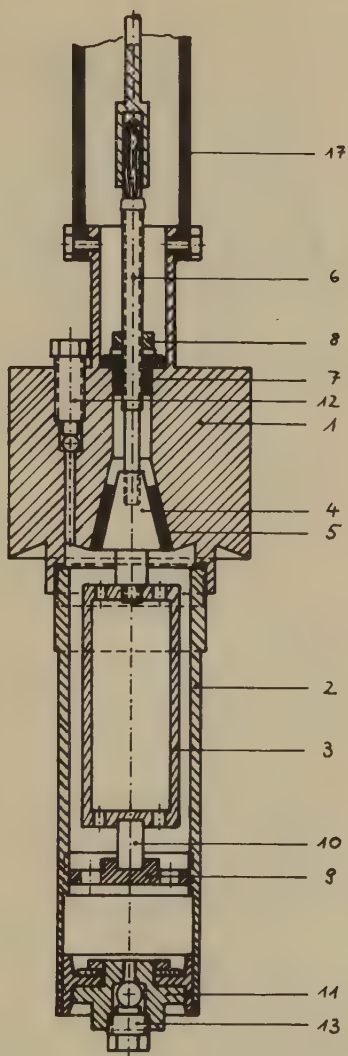


Abb. 7 (Maßstab $\approx 1 : 1$) : Schnitt durch die Meßzelle

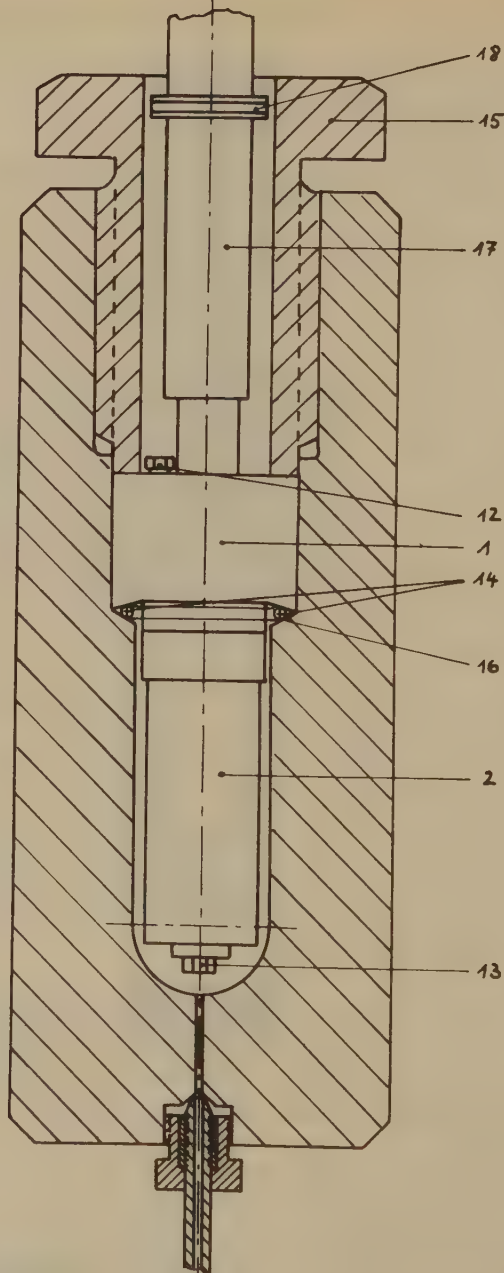


Abb. 8 (Maßstab $\approx 1 : 1,35$) : Autoklav mit Meßzelle

der auf den kurzen Schenkel eines aus einem längeren und einem kürzeren bestehenden Glas-U-Rohres gesteckt ist, in den Stahlkern des Kolbens eingeschraubt. Auf dem langen Ende des U-Rohres befestigt man über eine Schliffverbindung ein besonderes mit der zu messenden Flüssigkeit gefülltes Kölbchen (Abb. 9, rechts). Ein solches Gefäß besitzt zwei Öffnungen. Die eine ist für das Einfüllen der Flüssigkeit mit einer Schliffhülse versehen, die andere mit einem Schliffkern und davorsitzendem Glashahn. Beim Füllen der Zelle wird auf die Hülse ein Silicagelrohr gesetzt, der Schliffkern mit dem U-Rohr verbunden. Nach dem Öffnen des Glashahnes drückt die Flüssigkeit durch ihr eigenes Gewicht in die Meßzelle und verdrängt die darin befindliche Luft bzw. ein anderes Gas. Anschließend verschließt man mit Kugel und Schraube zunächst die obere Bohrung, dann nach Abnehmen des U-Rohres die untere.

Gemäß unserer Absicht, unpolare und polare Stoffe zu untersuchen, haben wir zwei Meßzellen gebaut, die sich praktisch nur im Durchmesser des inneren Zylinders und damit in ihrer wirksamen Kapazität C_w unterscheiden. Die wichtigsten Maße der Zellen sind hier zusammengestellt:

Innendurchmesser des Außenzylinders:	22,5 mm
Länge des Meßraumes:	etwa 60 mm
Durchmesser des großen Innenzylinders:	17,8 mm
Länge " " " :	47,5 mm
Durchmesser des kleinen Innenzylinders:	7,8 mm
Länge " " " :	47,5 mm

Die erforderliche Flüssigkeitsmenge beläuft sich auf etwa 30 ml. Davon befinden sich etwa 20 % unterhalb der Platte (9) im feldfreien Raum, da die Volumverminderung von Flüssigkeiten bei Kompression von 1 auf 2000 at um Zimmertemperatur herum etwa 10 - 20 % beträgt (25).

Als wirksame Kapazitäten wurden etwa 12 und etwa 2,6 pF ermittelt. Infolge einer Variabilität des Meßkondensators des Dipolmeters von etwa 120 pF sind somit mit dem ersten Kondensator Flüssigkeiten der DK 1 - 10, mit dem zweiten solche bis zur DK 45 zu vermessen.

Im Autoklaven wird die Meßzelle von dem den Druck übertagenden Paraffinöl umspült (Abb. 8). Die Abdichtung des Autoklaven erfolgt mit Hilfe eines O-Ringes (14) aus ölbeständigem Perbunan. Dies ist ein sog. selbstdichtender Verschuß: Die Schneide des abgeschrägten äußeren Randes der unteren Fläche des Autoklavenverschlußstückes (1) wird von der Druckschraube (15) auf eine ebenfalls abgeschrägte

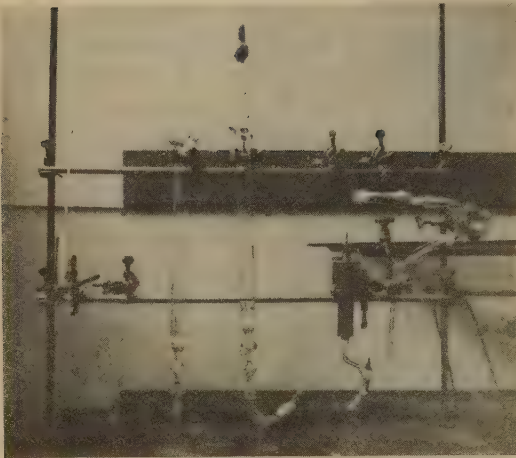


Abb. 9 :

Links: chromatographische Säulen, die rechte ist auf das Kölbchen zum Auffangen der Flüssigkeit aufgesetzt.

Rechts: Meßzelle mit Füllvorrichtung aus U-Rohr und Flüssigkeitskölbchen mit Silicagelrohr.

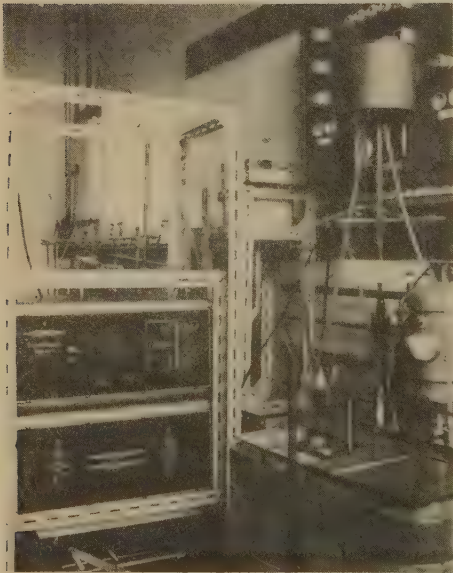


Abb. 10 :

DK-Messung bei Normaldruck. Links ist das Dipolmeter, im Hintergrund das Thermostatisiergefäß zu erkennen, in dem die Meßzelle sitzt. Vorne sieht man das Bad mit dem Autoklaven und dem Thermostaten. Rechts oben befindet sich ein Manostat, der einen gleichmäßigen Druck des Kühlwassers für die Thermostaten gewährleistet.

Fläche (16) in der Autoklavenwand gepreßt. In dem keilförmigen Zwischenraum sitzt der O-Ring und wird mit steigendem Druck immer mehr nach außen in den engeren Teil und infolge seiner Elastizität dadurch fester gegen die Metallflächen gedrückt. Man erzielt damit eine vollkommene Abdichtung.

Bei der Ausführung unserer ursprünglichen Absicht, mit der im Autoklaven sitzenden Zelle auch die DK bei Normaldruck zu messen, stellte sich heraus, daß infolge einer kleinen Gasblase, die sich beim Füllen der Zelle mit Flüssigkeit irgendwo festsetzt und durch die kleine Öffnung (12) nicht entweichen kann, eine Streuung der Meßwerte auftritt, die die zu erwartende Schwankungsbreite weit übersteigt. Wir faßten zuerst ins Auge, die Zelle zu evakuieren und bei Unterdruck zu füllen. Infolge des Aufwandes, der dazu erforderlich ist, nahmen wir davon Abstand und fanden eine wesentlich einfachere Lösung, die unseren Ansprüchen vollauf genügte: Wir drehten die Meßzelle zu Normaldruckmessungen um 180° , so daß sich der feldfreie Vorratsraum oben und die elektrische Durchführung unten befinden. Noch vorhandene Gasblasen können sich dann in dem feldfreien Raum ansammeln und keinen Einfluß auf die Meßergebnisse ausüben. Es war nun nur ein geeignetes Gefäß zum Thermostatisieren der Zelle zu bauen.

Dafür fanden wir folgende Lösung: Ein Zylinder mit Ein- und Auslaufstutzen, die an einen LAUDA-Ultrathermostaten angeschlossen sind, wird oben von einem Gummistopfen, durch den ein Thermometer geführt ist, und unten von dem Autoklavenverschlußstück der auf den Kopf gestellten Meßzelle verschlossen, so daß die eigentliche Meßzelle in der Mitte des Gefäßes sitzt. Die Abdichtung zwischen Autoklavenverschlußstück und Zylinder erfolgt mit Hilfe eines O-Ringes in ähnlicher Weise wie im Autoklaven selbst. Das ganze Gefäß ist mit "Styropor" isoliert. Als Badflüssigkeit verwendeten wir auch hier ebenso wie für das Bad des Autoklaven reines Paraffinöl, und zwar aus Gründen der Korrosion sowie vorwiegend um die bei höheren Temperaturen sehr lästigen Wasserdämpfe zu vermeiden. Abb. 10 zeigt eine Aufnahme der Meßapparatur für Normaldruck.

43. Der Anschluß der Zelle ans Dipolmeter

Zum Anschluß der Meßzelle ans Dipolmeter benötigt man eine etwa 50 cm lange Zuleitung. Diese haben wir als einen Messingstab (6) vom Radius $s_1 = 1,5$ mm, der konzentrisch zu einem dünnen Messingrohr (17) vom Radius $s_2 = 11$ mm verläuft, ausgebildet. Die Stabilität der Anordnung wird durch einige kleine Platten aus "Polystyrol" (18) gewährleistet. Der Stab führt die Hochfrequenz, das Rohr ist geerdet. Um den Widerstand minimal zu halten, wurden die Teile versilbert. Eine solche Leitung besitzt neben einer gewissen Kapazität auch eine nicht zu vernachlässigende Induktivität, die sich auf die DK-Messung verfälschend auswirken kann. Um den Einfluß abzuschätzen, betrachten wir die Zuführung als Stück einer unendlich langen idealen Leitung, das die Kapazität

$$\frac{C}{l} = \frac{1}{2 \ln s_2/s_1} \quad (\text{Zylinderkondensator}) \quad (1)$$

und die Induktivität

$$\frac{L}{l} = \frac{2}{c^2} \ln \frac{s_2}{s_1} \quad (2)$$

(vgl. etwa (41)) besitzt, wenn l die Länge der Leitung und c die Lichtgeschwindigkeit bedeuten. Die Leitung soll durch die Meßzelle mit der Kapazität C abgeschlossen sein. Nach der Vierpoltheorie (42)

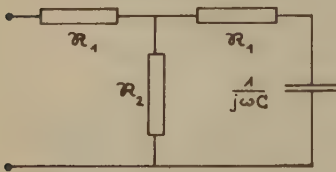


Abb. 11

läßt sich das System Leitung + Meßzelle durch die in der nebenstehenden Abb. 11 aufgezeigte Ersatzschaltung darstellen, wobei

$$R_1 = jZ \frac{1 - \cos a}{\sin a} \quad (3)$$

$$R_2 = -jZ \frac{1}{\sin a}. \quad (4)$$

Dabei ist das Wellenwinkelmaß

$$a = \omega \sqrt{\frac{dL}{dl} \cdot \frac{dC}{dl}} \cdot l = \omega \sqrt{LC_L} \quad (5)$$

und der Wellenwiderstand

$$Z = \sqrt{\frac{dL}{dC_L}} = \sqrt{\frac{L}{C_L}} \quad (6)$$

Als Gesamt Widerstand der obigen Schaltung berechnet man daraus:

$$R = jZ \frac{Z \sin a - (\cos a)/\omega C}{Z \cos a + (\sin a)/\omega C} = \frac{1}{j\omega C_{\text{eff}}} \quad (7)$$

Er stellt die effektive Kapazität dar C_{eff} , die das Dipolmeter mißt.

Wegen $a \ll 1$ kann man $\sin a$ und $\cos a$ durch die ersten Glieder ihrer Potenzreihenentwicklung ersetzen. Berücksichtigt man noch, daß bei unserer idealen Leitung

$$\omega C \mathcal{Z} = \frac{C}{C_L} \cdot a \quad (8)$$

gilt, so erhält man, wenn man sich auf Glieder bis zum 2. Grad in a beschränkt:

$$C_{\text{eff}} = C_L \left(1 + \frac{a^2}{3} \right) + C \left(1 + a^2 \right) + C^2 \frac{a^2}{C_L} \quad (9)$$

Es kommt also vor allem ein quadratisches Glied hinzu. Die Anzeige ist damit nicht mehr in der DK ε , die als Faktor in C enthalten ist, linear.

Für den Maximalwert von C , $C_{\text{Max}} = 120 \text{ pF}$, erhält man in unserem Fall mit $l = 50 \text{ cm}$, $\ln 3_1/3_2 = 2$, $\omega = 2\pi \cdot 2 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ einen Beitrag des quadratischen Gliedes zum linearen:

$$\frac{C^2 a^2 / C_L}{C \left(1 + \frac{a^2}{3} \right)} = 4 \cdot 10^{-3}$$

Würde man das quadratische Glied weglassen, so würde man am Ende des Meßbereiches eine um etwa 4 ‰ zu große DK messen. Es ist allerdings anzunehmen, daß der wirkliche Wert L für die Selbstinduktion infolge der Abweichung unserer Leitung von einer idealen viel kleiner ist, so daß auch der Anteil des quadratischen Gliedes viel geringer ist. Außerdem bestimmt man die Funktion $C_{\text{eff}} = C_{\text{eff}}(\varepsilon)$, wenn man sie näherungsweise als Gerade darstellen will, nicht derart, daß man den Anstieg direkt am Anfang mißt, sondern indem man zwischen zwei Punkten linear interpoliert. Daher ist zu erwarten, daß der durch die Leitung verursachte maximale Fehler, wenn man einen linearen Zusammenhang zwischen der gemessenen Kapazität und der DK des Stoffes in der Meßzelle für den gesamten Meßbereich annimmt, den Betrag von etwa 1 ‰ nicht wesentlich überschreitet.

5. Die Eichung des Meßgerätes

5.1. Die Abhängigkeit der unbekannten Dielektrizitätskonstante von bekannten und gemessenen Größen

Zur Eichung des Dipolmeters in Einheiten der DK genügen, wenn sich die Kapazität der Meßzelle aus Schalt- und wirksamer Kapazität gemäß Gl.(3) aus Abschn.22 zusammensetzt, zwei Messungen mit Flüssigkeiten genau bekannter DK. Nach Gl.(2) und (3) aus Abschn.22 gilt:

$$C_{M(i)} + C_S + \epsilon_i C_W = C_E = \text{const.} \quad i = 1, 2 \quad (1)$$

Wegen

$$C_{M(i)} = -C^+ S_i + C^0 \quad i = 1, 2 \quad (2)$$

wobei C^+ und C^0 Kondensatorkonstanten und S_i die am Gerät ablesbaren Skalenteile des Meßkondensators bedeuten (negatives Vorzeichen, damit die Maßzahl der Skt. mit abnehmender Meßkapazität zunimmt genau wie die zu messende DK), erhält man:

$$\frac{C^+}{C_W} = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{S_2 - S_1} \quad (3)$$

Eine unbekannte DK, für die der Skalenteil S_x abgelesen wird, berechnet man dann zu:

$$\epsilon_x = \epsilon_1 + \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{S_2 - S_1} (S_x - S_1) \quad (4)$$

Durch die Anwesenheit von Isolationsmaterial kommt es vor, daß eini-ge Feldlinien in der Zelle stückweise durch den Isolierstoff (Kera-mik) und stückweise durch die zu messende Flüssigkeit verlaufen. Die Folge ist, daß sich der Zusammenhang zwischen gemessener Kapa-zität und DK der Flüssigkeit in der Zelle nicht mehr exakt durch Gl.(3) aus Abschn.22 beschreiben läßt. Man muß zur Darstellung des funktionalen Zusammenhanges noch höhere Potenzen in ϵ hinzunehmen. Im allgemeinen sind die Abweichungen von der Linearität nur gering, so daß ein in ϵ quadratisches Glied genügt (43). (Dies kann, wie wir in Abschn.43 zeigten, auch bei einer längeren Zuleitung zur Meßzelle erforderlich werden.) Man erhält dann:

$$C_Z = C_S + \epsilon C_W + \epsilon^2 C_W^* \quad (5)$$

Dies läßt sich umformen zu:

$$\begin{aligned} C_Z &= C_S + (\epsilon - \epsilon_1 + \epsilon_1) C_W + (\epsilon - \epsilon_1 + \epsilon_1)^2 C_W^* \\ &= C_{Z_1} + (\epsilon - \epsilon_1) (C_W + 2\epsilon_1 C_W^*) + C_W^* (\epsilon - \epsilon_1)^2 \end{aligned} \quad (6)$$

Damit nähert man den zu untersuchenden DK-Bereich durch eine Parabel an. Zur Bestimmung der Konstanten benötigt man nun eine Substanz mehr, so daß die genaue Kenntnis der DK von drei Flüssigkeiten notwendig ist. Eine unbekannte DK berechnet man dann aus der Beziehung:

$$S_x - S_1 = (\epsilon_x - \epsilon_1) \left(\frac{C_1}{C^*} + 2\epsilon_1 \frac{C_1}{C^*} \right) + \frac{C_1}{C^*} (\epsilon_x - \epsilon_1)^2 \quad (7)$$

$$\text{zu: } \epsilon_x - \epsilon_1 = a(S_x - S_1) - b(\epsilon_x - \epsilon_1)^2 \quad (8)$$

wobei die Bedeutung der Größen a und b in Gl.(8) direkt aus Gl.(7) hervorgeht. Im quadratischen Glied kann man im allgemeinen wegen seines geringen Betrages einen Näherungswert für ϵ_x einsetzen. Durch geeignete Kondensatorkonstruktionen (Dreipolzellen mit Schutzring), die einen größeren Platzbedarf und eine weitere elektrische Zuführung erfordern, lassen sich die störenden Randfeldeffekte bei Anwendung einer besonderen Brückenschaltung vermeiden (45). Wegen der durch die Hochdruckanlage vorgegebenen Bedingungen, vor allem wegen des der Meßzelle im Inneren des Autoklaven zur Verfügung stehenden beschränkten Raumes, war in unserem Falle diese Meßmethode nicht zu verwirklichen.

52. Die Eichsubstanzen

Zur Bestimmung der Konstanten der Meßzellen müssen wir die DK von einigen Flüssigkeiten sehr genau kennen. Von diesen Eichsubstanzen muß man verlangen, daß man sie in einfacher Weise so extrem reinigen kann, daß man reproduzierbare DK-Werte erhält (DK-rein). Außerdem müssen die Stoffe weitgehend stabil sein, damit nicht die unter Licht- und Sauerstoffeinfluß entstehenden Photolyseprodukte in kurzer Zeit die Substanz wieder verunreinigen.

Im Bereich der unpolaren Flüssigkeiten hat man eine Anzahl solcher Stoffe sehr genau vermessen. So haben erst in letzter Zeit MECKE und Mitarbeiter (44), (45), (46) die DK von u.a. drei unpolaren organischen Lösungsmitteln nach sorgfältiger Reinigung und Prüfung des Reinheitsgrades bei 20°C und 0,1 MHz mit einer Brückenmethode sehr genau bestimmt. Es sind dies Cyclohexan, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (Tab.1). Für den DK-Bereich der unpolaren Lösungsmittel, für den vorwiegend unsere Zelle I gedacht ist, stehen also moderne Werte von Substanzen mit hinreichender Genauigkeit zur

Verfügung. Ferner kann man noch wasser- und kohlendioxidfremde Luft heranziehen.

Tabelle 1 : Substanzen zur Eichung der Meßzelle

Substanz	DK bei 20°C	Unsicherheit	Literatur
Stickstoff	1,0006	$\leq \pm 0,0001$	47
Cyclohexan	2,0230	$\pm 0,0002$	46
Tetrachlorkohlenstoff	2,2368	$\pm 0,0002$	46
Benzol	2,2832	$\pm 0,0002$	46
Chlorbenzol	5,6895		48
Benzylalkohol	13,74		19
Nitrobenzol	35,72	$\pm 0,02$	55

Schwieriger wird es mit Eichflüssigkeiten im polaren Bereich. Während bis zur DK $\varepsilon = 6$ noch drei von MECKE und Mitarb. (46), (48) in den letzten Jahren sehr sorgfältig vermessene Flüssigkeiten (Di-n-butyläther, Fluorbenzol und Chlorbenzol) existieren, ist es schwierig, ähnlich verlässliche Werte für stärker polare Substanzen zu finden. Die in der Literatur vorhandenen DK-Angaben für solche Stoffe weichen z.T. erheblich voneinander ab. Beispielsweise findet man für die statische DK von Aceton bei 20°C u.a. die folgenden Werte:

Tabelle 2 :

DK :	19,54	21,17	21,20	21,26	21,3 $\pm$ 0,1	21,40	21,45	21,50
Lit:	49	50	51	43	52	53	54	12

Diese Unterschiede dürften wegen der niedrigen Meßfrequenzen nicht durch anomale Dispersion, sondern durch nicht genügende Reinheit und apparative Unzulänglichkeiten bedingt sein.

Zuverlässig erscheinen die von HARTSHORN, PARRY und ESSEN (55) für polare Flüssigkeiten angegebenen Werte, darunter für Nitrobenzol (Tab.1). Dieser ist in guter Übereinstimmung mit dem vom AMERICAN NATIONAL BUREAU OF STANDARDS (51) vorgeschlagenen DK-Wert von 35,74. Er wurde auch von TIMMERMANS u.Mitarb. zur Eichung verwendet (43). Nach OEHME (19) ist als Eichflüssigkeit noch Benzylalkohol sehr gut geeignet. Seine DK wurde im Laboratorium der WISSENSCHAFTL.-TECHN. WERKSTÄTTEN ermittelt (Tab.1).

Die Auswahl der Eichsubstanzen für Zelle I war einfach. Wir zogen

Cyclohexan und Benzol mit den oben angegebenen Daten von MECKE u. Mitarb. sowie Stickstoff heran. Dabei ergab sich eine vollkommene Linearität zwischen den am Meßkondensator abgelesenen Skalenteilen und der DK. Die unter Verwendung dieser Eichung gemessenen Werte für n-Hexan, Tetra und Chlorbenzol zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den Literaturwerten (Tab.4 in Abschn.63).

Zur Eichung der für stärker polare Flüssigkeiten vorgesehenen Zelle II verwendeten wir einige der von OEHME (19) vorgeschlagenen Substanzen, und zwar Chlorbenzol, Benzylalkohol und Nitrobenzol mit den in Tab.1 angegebenen DK-Werten. Dabei stellte sich heraus, daß bei dieser Zelle nicht hinreichend genau Proportionalität zwischen Skalenteilen und DK vorlag, so daß wie bei TIMMERMANS u.Mitarb. ein quadratisches Zusatzglied hinzugefügt werden mußte (43). Der so gemessene Wert von Aceton stimmt sehr gut mit dem modernsten Literaturwert (43) überein.

53. Fehlereinflüsse

531. Dipolmeter und Eichflüssigkeiten

Das Dipolmeter gestattet eine reproduzierbare Einstellung auf etwa 0,3 Skalenteile des Meßkondensators. Daraus folgt bei einer Variabilität des Meßkondensators von etwa 60 pF bei 4500 Skt. eine Meßgenauigkeit von $\Delta \epsilon = \pm 3 \cdot 10^{-4}$ bei Zelle I und $\Delta \epsilon = \pm 1,5 \cdot 10^{-3}$ bei Zelle II. Da die erste Zelle für DK-Messungen ab $\epsilon = 1$, die zweite ab $\epsilon = 5$ benutzt wird, bedeutet dies einen Fehler von $\leq 0,3$ ‰, wobei dieser relative Fehler mit wachsender DK kleiner wird. Bei dem Gerät mißt man jedoch Differenzen von Skalenteilen. Als relativen Fehler, der von der Einstellung des Meßkondensators herrührt, muß man daher $\leq 0,5$ ‰ annehmen.

Die Zellkonstanten sind ebenfalls mit Fehlern behaftet. Zur Abschätzung beschränken wir uns auf die lineare Beziehung, da dasselbe in ähnlicher Form für die quadratische Abhängigkeit gilt. Zu diskutieren ist dabei die Größe $(\epsilon_2 - \epsilon_1)/(S_2 - S_1)$. Bei unpolaren Stoffen (Zelle I, $\epsilon \approx 2$) können wir, wenn wir als die eine Substanz Luft oder Stickstoff nehmen, den Fehler in $(\epsilon_2 - \epsilon_1)$ als kleiner als 0,5 ‰ ansetzen. Da dann $(S_2 - S_1)$ in der Größenordnung von 1000 Skt. liegt, ist hier ebenfalls mit einem Fehler von 0,5 ‰ zu rechnen, so daß der Gesamtfehler von $(\epsilon_2 - \epsilon_1)/(S_2 - S_1)$ zu etwa 0,7 ‰

zu erwarten ist, dem für $\epsilon \gg \epsilon_1$ auch der Fehler von ϵ zustrebt, während er für $\epsilon \sim \epsilon_1$ vorwiegend durch den im allgemeinen kleineren von ϵ_1 und den Fehler von $(S_x - S_1)$ bestimmt wird.

Bei stärker polaren Substanzen (Zelle II) ist für $(\epsilon_2 - \epsilon_1) \approx 10$ (und größer), wobei ϵ_2 stark und ϵ_1 schwach polar ist ($\epsilon_1 \ll \epsilon_2$), mit einem Fehler von $1 - 1,5$ ‰ zu rechnen, da im Bereich der stärker polaren Flüssigkeiten für ϵ ein Fehler von nicht viel weniger als 1 ‰ anzunehmen ist. $(S_2 - S_1)$ liegt dann in der Größenordnung von 2000 Skt. (und mehr) und ist mit einem Fehler von $0,25$ ‰ (und weniger) anzusetzen, so daß der Gesamtfehler von $(\epsilon_2 - \epsilon_1)/(S_2 - S_1)$ bei $1 - 1,5$ ‰ liegt, dem wiederum für $\epsilon \gg \epsilon_1$ der Fehler von ϵ zustrebt, während für $\epsilon \sim \epsilon_1$ dasselbe wie oben gilt.

532. Temperatur

Das Messen der Temperatur der Thermostaten erfolgt mit Hilfe nach $1/10^\circ\text{C}$ geteilten Kontrollthermometern. Durch Vergleich mit einem mit Prüfprotokoll versehenen Thermometer kann man ermitteln, um wieviel die Angabe der Kontrollthermometer von der wirklichen Temperatur abweicht. Damit wird eine Richtigkeit der Temperatur von besser als $\pm 0,05^\circ\text{C}$ erreicht.

Die Temperatur des Bades, in dem der Autoklav sitzt, läßt sich auf weniger als $\pm 0,1^\circ\text{C}$ konstant halten. Da um Zimmertemperatur herum der relative Temperaturkoeffizient der DK bei unpolaren Flüssigkeiten in der Größenordnung von 1 ‰, bei polaren von $1/2$ ‰ (nach (47) sowie eigenen Messungen) liegt, bedeutet dies einen durch die Thermostatisierung bedingten Fehler von weniger als $0,1$ ‰ bei unpolaren und $0,5$ ‰ bei polaren Flüssigkeiten.

Die Eichung des Gerätes erfolgt bei $20,0^\circ\text{C}$. Messungen sollen jedoch auch bei höheren Temperaturen durchgeführt werden. Die Änderung der temperatur bewirkt eine geringfügige Änderung der Schaltkapazitäten (isolierte Durchführung durch die Autoklavenwand) und eine solche der wirksamen Kapazität, da die Geometrie der Anordnung infolge der Wärmeausdehnung sowie im ersten Fall noch die DK des Isolationsmaterials sich ändern.

Um die Temperatureinwirkung auf die wirksame Kapazität abzuschätzen, fassen wir die Meßzelle als Parallelschaltung eines Zylinder- und zweier Plattenkondensatoren auf. Beim idealen Zylinderkondensator, bei dem Innen- und Außenzylinder aus dem gleichen Material herge-

stellt sind, nimmt die Temperatur über die Radien keinen Einfluß auf die Kapazität, sondern nur über die Länge:

$$C_{Zyl}(T+\Delta T) = \frac{1 + \Delta l}{2 \ln \frac{g_1 + \Delta g_1}{s_1 + \Delta s_1}} = \frac{1 + \alpha \cdot \Delta T}{2 \ln \frac{g_1 (1 + \alpha \Delta T)}{s_1 (1 + \alpha \Delta T)}} = C_{Zyl}(T) \cdot (1 + \alpha \Delta T) \quad (1)$$

(α : linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient)

Als relative Kapazitätsänderung ergibt sich:

$$\frac{\Delta C}{C} = \alpha \cdot \Delta T \quad (2)$$

Für Messing mit $\alpha = 16,7 \cdot 10^{-6} [^{\circ}\text{C}]^{-1}$ (56) und für $\Delta T = 30^{\circ}$ erhält man:

$$\frac{\Delta C}{C} = 0,5 \cdot 10^{-3}$$

Beim Plattenkondensator erhält man gemäß

$$C_{Pl}(T+\Delta T) = \frac{(g + \Delta g)^2}{4(d + \Delta d)} = \frac{g^2}{4d} (1 + \alpha \Delta T) = C_{Pl} \cdot (1 + \alpha \Delta T) \quad (3)$$

wobei d der Abstand und g der Radius der kreisförmigen Platten ist, das gleiche Ergebnis wie oben.

Damit kommt man auch in dem von uns angenommenen Idealfall für die gesamte wirksame Kapazität zu dem gleichen Resultat. Infolge der Abweichung des wirklichen Kondensators von dem angenommenen werden natürlich auch die wirklichen Änderungen von diesen sich etwas unterscheiden. So ist zu erwarten, daß die Temperatur auch einen geringen Einfluß über die Radien auf die Kapazität nehmen wird.

Die Temperatureinflüsse kann man in einfacher Weise experimentell bestimmen und dann bei der DK-Berechnung als Korrekturen anbringen: Um die Änderung der Festkapazität unter Temperaturvariation zu ermitteln, schraubt man aus den Meßzellen die Innenzylinder heraus. Dann bleibt nur eine gegen vorher geringe wirksame Kapazität c_w übrig. Den Hauptanteil stellt die Schaltkapazität:

$$C_Z = C_S + \epsilon c_w \quad (4)$$

Man füllt die Zelle mit Stickstoff von Zimmertemperatur (T_0) und mißt, wie sich die Kapazität bei Erhöhung der Temperatur auf $T^{\circ}\text{C}$ ändert. Das kleine c_w ist als praktisch konstant anzusehen. Die DK von Stickstoff vermindert sich bei einer Temperaturerhöhung von 20°C auf 100°C bei 1 Atm um etwa $0,1 \text{ }^{\circ}/_{\infty}$ (47). Da die uns interessierende höchste Temperatur wesentlich unter 100° , nämlich bei 50° liegt, können wir auch ϵ als konstant betrachten. Somit wird:

$$C_Z(T) - C_Z(T_0) = C_S(T) - C_S(T_0) \quad (5)$$

$$S(T) - S(T_0) = \frac{C_S(T) - C_S(T_0)}{C^+} = \lambda(T-T_0) \quad (6)$$

Zur experimentellen Bestimmung des Temperatureinflusses auf die wirksame Kapazität C_W der Meßzelle füllt man sie ebenfalls wieder mit Stickstoff und mißt die Kapazitätsänderung bei Temperaturerhöhung. Wenn wir wieder die DK von Stickstoff als praktisch konstant ansehen, erhalten wir:

$$C_Z(T) - C_Z(T_0) = C_S(T) - C_S(T_0) + \varepsilon_{N_2}(T_0)(C_W(T) - C_W(T_0)) \quad (7)$$

$$\frac{C_W(T)}{C_W(T_0)} = 1 + \frac{S(T) - S(T_0) - \lambda(T-T_0)}{\varepsilon_{N_2}(T_0) \cdot C_W(T_0)/C^+} = \mu(T-T_0) = 1 + \nu(T-T_0) \quad (8)$$

Mit den beiden Größen $\lambda(T-T_0)$ und $\mu(T-T_0)$ lassen sich die mit den Zellkonstanten für 20°C aus den Messungen berechneten DK-Werte für eine nicht allzu große Umgebung von $T_0 = 20^\circ\text{C}$ korrigieren.

533. Druck

Eine Größe, die viel wesentlicher auf die Meßrichtigkeit einwirkt, ist der Druck. Die Messung des Druckes erfolgt mit einem Feinmeßmanometer, dessen Anzeigegenauigkeit mit 0,4 % des Skalenendwertes (2000 atü), d.h. ± 8 at, angegeben ist. Ein mitgeliefertes Prüfprotokoll erlaubt jedoch eine Korrektur der angezeigten Werte. Das Ablesen des Manometers ist auf etwa ± 2 at genau möglich. Der Druck, der zur Überwindung der Reibung des die Meßzelle abschließenden Kolbens auf der Zellenwandung notwendig ist, beträgt etwa 1 at bei Normaldruck. Berücksichtigt man diese Tatsachen, so gelangt man zu dem Schluß, daß die abgelesenen und korrigierten Druckwerte nicht genauer als etwa ± 5 at den Druck in der Meßzelle wiedergeben. Wie unsere eigenen Messungen (Tab.26 aus Abschn.64) sowie die Literaturangaben (12)-(15) zeigen, beträgt die DK-Änderung bei Temperaturen im Bereich von etwa 20 - 75°C bei einer Druckänderung von 1 auf 2000 at etwa 10 % bei unpolaren Flüssigkeiten und 10 - 20 % (mitunter auch mehr) bei polaren. Daraus ergibt sich bei unpolaren Substanzen ein DK-Fehler von 0,25 ‰, bei polaren Substanzen von 0,25 - 0,5 ‰ infolge der Manometerfehlanzeige.

Wie die Temperatur so bewirkt auch der Druck eine geringe Änderung der Schaltkapazität der isolierten Durchführung und eine solche der wirksamen Kapazität. Der Grund dafür liegt in der endlichen Kompressibilität der Materialien.

Zur Abschätzung der Schaltkapazitätsänderung betrachten wir den aus

Stahlkonus und Sitz gebildeten Kondensator mit dazwischen befindlicher Keramik als einen kleinen Plattenkondensator:

$$C = \frac{\epsilon F}{4\pi d} = \frac{\epsilon \cdot m(r_1 + r_2)}{4d} \quad (1)$$

Mit einem kleinen und großen äußeren Radius des Keramikkonusses von $r_1 = 0,45$ cm und $r_2 = 0,7$ cm, einer Wandstärke von $d = 0,15$ cm, einer Mantellinie von $m = 1,1$ cm und einer DK der Keramik von $\epsilon = 6$ berechnet man eine Kapazität von 14 pF. Nach Gl.(1) aus Abschn.41 ermittelt man bei einem Druck von 2000 at im Autoklaven den Auf-lagedruck des Keramikkonus auf den Stahlsitz zu etwa 3400 at. Wir wollen der Einfachheit halber die Kapazitätsänderung allein auf die Wandstärkenverminderung des keramischen Materials unter Druck zurückführen. Wegen

$$d(P) = d(P_0) \cdot (1 - \beta(P - P_0)) \quad (2)$$

wobei $\beta = \frac{1}{K}$ die lineare Kompressibilität von "Frequenta" ist, erhält man:

$$C(P) - C(P_0) = C(P_0)\beta \cdot (P - P_0) \quad (3)$$

Mit $\beta = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{ (at)}^{-1}$ (40) berechnet man für diese Differenz $3,4 \cdot 10^{-2}$ pF. Ist die Meßzelle I mit einer Flüssigkeit der DK $\epsilon = 2$ gefüllt, so heißt das, daß eine scheinbare zusätzliche DK-Änderung um

$$\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} = \frac{C(P) - C(1)}{\epsilon \cdot C_W} = 1,4 \cdot 10^{-3}$$

bei einer Druckerhöhung auf 2000 at im Autoklaven vom Dipolmeter gemessen wird.

Zur Untersuchung des Einflusses des Druckes auf die wirksame Kapazität gehen wir ganz analog wie bei der Temperatur vor. Wir brauchen nur den Ausdruck $(1 + \alpha \Delta T)$ durch $(1 - \beta \Delta P)$ zu ersetzen, wobei β die lineare Kompressibilität von Messing ist, und kommen zu dem Ergebnis, daß beim idealen Zylinderkondensator der Druck über die Radien keine Kapazitätsveränderung bewirkt, sondern nur über die Längenkontraktion. Als relative Kapazitätsänderung ergibt sich:

$$\frac{\Delta C}{C} = -\beta \Delta P \quad (4)$$

Mit einer linearen Kompressibilität $\beta = 3 \cdot 10^{-7} \text{ (at)}^{-1}$ von Messing (56) und $P = 2000$ at berechnet man:

$$\frac{\Delta C}{C} = -0,6 \cdot 10^{-3}$$

Beim Plattenkondensator kommt man analog wie bei der Temperatur zum gleichen Ergebnis, so daß wir dasselbe auch bei der ganzen aus einem

Zylinder- und zwei Plattenkondensatoren zusammengesetzt gedachten idealen Meßzelle erhalten.

Den Druckeinfluß auf die Schaltkapazität kann man wieder in einfacher Weise experimentell bestimmen. Dazu schraubt man wie in Abschn. 532 den Innenzylinder aus der Meßzelle heraus, so daß nur eine kleine wirksame Kapazität c_w übrigbleibt, füllt die Zelle mit einer unpolaren Flüssigkeit (DK-Änderung geringer als bei polaren) und mißt die Kapazitätsänderung unter Druck. Wenn wir die kleine wirksame Kapazität c_w als praktisch unveränderlich unter dem Einfluß des Druckes ansehen, erhalten wir:

$$C_Z(P) - C_Z(P_0) = C_S(P) - C_S(P_0) + c_w(\epsilon(P) - \epsilon(P_0)) \quad (5)$$

Für $\epsilon(P)$ können wir, da es sich hier um kleine Korrekturen handelt, die ohne Anbringung dieser aus den Meßwerten für die entsprechende Substanz berechneten DK-Werte einsetzen. (Man kann die DK-Werte auch sukzessive verbessern, indem man an die rohen Werte diese erste Korrektur anbringt und mit den so verbesserten Daten erneut die Korrekturen berechnet.) Wir erhalten schließlich:

$$\frac{C_S(P) - C_S(P_0)}{c_w} = S(P) - S(P_0) - \frac{C_w}{C_+}(\epsilon(P) - \epsilon(P_0)) = \eta(P - P_0) \quad (6)$$

Um den Druckeinfluß auf die wirksame Kapazität C_w experimentell feststellen zu können, müßte man entweder eine Substanz haben, deren DK sich unter Druck praktisch nicht verändert (Änderung weit unter Meßempfindlichkeit), oder die bereits sehr genau vermessen ist. Während uns ein Stoff der ersten Art nicht bekannt ist, sind die Fehler der DK-Werte der bezüglich der Druckabhängigkeit ihrer DK untersuchten Flüssigkeiten durchweg nicht hinreichend genau angegeben. Uns scheint jedoch die Genauigkeit für eine derartige Bestimmung nicht auszureichen. Deshalb muß man auf ein experimentelles Verfahren verzichten und kann nur eine berechnete Korrektur anbringen. Wegen der nur überschlagsmäßigen Bedeutung der Rechnung sowie wegen des daraus ersichtlichen geringen Einflusses des Druckes auf die wirksame Kapazität haben wir auf eine solche Korrektur verzichtet.

534. Folgerungen

Aus unseren Betrachtungen ist zu entnehmen, daß durch die Meßmethode allein bedingt (Eichsubstanzen) für die unpolaren und niederpolearen Flüssigkeiten mit einer Meßrichtigkeit von 0,7 ‰, für

die stärker polaren nur von 1 - 1,5 ‰ zu rechnen ist. Hinzu kommen DK-Meßfehler von etwa 0,3 - 0,7 ‰ infolge Temperatur- und Druckmeßfehler, wobei die unpolaren Substanzen infolge ihrer geringeren Variabilität unter Druck und Temperatur genauer ($\approx 0,3$ ‰) zu vermessen sind als die polaren ($\approx 0,6 - 0,7$ ‰). Durch mannigfache Umstände bedingt, muß man noch mit geringen Fehlern zufälliger Art rechnen. Diese drücken sich zusammen mit allen nicht-systematischen Fehlern in der Streubreite der Meßwerte aus. Die wegen Veränderung der Kapazität der Meßzelle durch Druck und Temperatur auftretenden Fehler kann man, indem man entsprechende Korrekturen anbringt, weitgehend - etwa auf wenige $1/10$ ‰ - herabsetzen. Berücksichtigt man alle diese Einflüsse, so ist bei den unpolaren und schwach polaren Flüssigkeiten eine Meßrichtigkeit von etwa 1 ‰ und den stärker polaren von besser als 2 ‰ zu erwarten.

54. Die endgültigen Gleichungen für die unbekannte Dielektrizitätskonstante

Aus den Gleichungen (2) und (3) von Abschn.22 sowie (2) von Abschn. 51 folgt für den linearen Fall:

$$\begin{aligned} & - C^+ S_x + C_S(T, P) + \varepsilon_x(T, P) C_W(T, P) = \\ & = - C^+ S_1 + C_S(T_0, P_0) + \varepsilon_1(T_0, P_0) C_W(T_0, P_0) \end{aligned} \quad (1)$$

Setzen wir

$$\begin{aligned} & \frac{C_S(T, P) - C_S(T_0, P_0)}{C^+} = \\ & = \frac{C_S(T, P) - C_S(T, P_0) + C_S(T, P_0) - C_S(T_0, P_0)}{C^+} \approx \eta(P - P_0) + \lambda(T - T_0) \end{aligned} \quad (2)$$

und

$$C_W(T, P) \approx C_W(T, P_0) \quad (3)$$

so erhalten wir mit

$$\frac{C^+}{C_W(T_0, P_0)} = \frac{\varepsilon_2(T_0, P_0) - \varepsilon_1(T_0, P_0)}{S_2 - S_1} = a_I \quad (4)$$

als korrigierte DK:

$$\begin{aligned} \varepsilon_x(T, P) = & \left[\varepsilon_1(T_0, P_0) + a_I (S_x - S_1 - \lambda(T - T_0) - \right. \\ & \left. - \eta(P - P_0)) \right] (1 - \nu(T - T_0)) \end{aligned} \quad (5)$$

Dabei haben wir benutzt, daß $\nu(T - T_0) \ll 1$ ist.

Im Falle einer quadratischen Eichkurve erhält man aus den Gleichungen (2) von Abschn.22 und (2) und (5) von Abschn.51, wenn man C_W^1 , da

das quadratische Glied nur eine kleine Korrektur darstellt, als druck- und temperaturunabhängig ansieht:

$$S_x - S_1 = \frac{C_S(T, P) - C_S(T_0, P_0)}{C^+} + \varepsilon_1 \frac{C_W(T, P) - C_W(T_0, P_0)}{C^+} + \\ + (\varepsilon_x - \varepsilon_1) \frac{C_W(T, P)}{C^+} + 2\varepsilon_1 \frac{C_W^1}{C^+} + (\varepsilon_x - \varepsilon_1)^2 \frac{C_W^1}{C^+} \quad (6)$$

Darin sei ε_x bei (T, P) und ε_1 bei (T_0, P_0) angenommen.

Setzt man wieder die Beziehungen (2) und (3) aus diesem Abschnitt voraus, so folgt für die korrigierte DK:

$$\varepsilon_x(T, P) = \varepsilon_1(T_0, P_0) + a_{II}(S_x - S_1 - \lambda(T - T_0) - \eta(P - P_0)) - \\ - b(\varepsilon_x(T, P) - \varepsilon_1(T_0, P_0))^2 - \nu(T - T_0)\varepsilon_x(T, P) \quad (7)$$

mit:

$$a_{II} = [C_W(T_0, P_0) + 2\varepsilon_1(T_0, P_0)C_W^1]^{-1} \cdot C^+ \quad (8)$$

$$b = [C_W(T_0, P_0) + 2\varepsilon_1(T_0, P_0)C_W^1]^{-1} \cdot C_W^1 \quad (9)$$

Wegen $C_W(T_0, P_0) \gg 2\varepsilon_1(T_0, P_0)C_W^1$ haben wir in Gl.(7) bereits den vor $\nu(T - T_0)$ auftretenden Faktor

$$\frac{C_W(T_0, P_0)}{C_W(T_0, P_0) + 2\varepsilon_1(T_0, P_0)C_W^1} \quad (10)$$

durch 1 ersetzt.

Da die beiden letzten Glieder in Gl.(7) Korrekturen darstellen, kann man $\varepsilon_x(T, P)$, das ja durch Gl.(7) erst zu bestimmen ist, durch einen geeigneten Näherungswert ersetzen.

6. Der Gang der Messungen und die Meßergebnisse

61. Die Substanzen und ihre Reinigung

Von folgenden Flüssigkeiten sollte die DK unter hohen Drucker bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden: n-Hexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff (der Kürze wegen von nun ab nur "Tetra" genannt), Chlorbenzol, Benzylalkohol, Aceton, Nitrobenzol. Einen Teil davon konnten wir zugleich als Eichflüssigkeiten heranziehen. Als weitere Eichsubstanzen dienten Stickstoff und Cyclohexan.

Den Stickstoff entnahmen wir dabei als Reinst-Stickstoff einer Bombe und leiteten ihn noch über je einen mit Aktivkohle und Phosphor-pentoxyd gefüllten Trockenturm zur Entfernung letzter Öl- und Wasserspuren.

Die in reinster Form gekauften Flüssigkeiten wurden alle noch einmal einem Reinigungsverfahren unterworfen, um noch vorhandene Verunreinigungen, vor allem Wasser und die bei manchen (Tetra, Chlorbenzol) unter Licht- und Sauerstoffeinfluß allmählich entstehenden Zersetzungsprodukte zu entfernen. Dazu wurden sie zunächst mit Ausnahme von Benzylalkohol absolutiert und anschließend über eine Kolonne mit einem Rücklaufverhältnis zwischen 1 : 20 und 1 : 30 destilliert:

Ausgangssubstanzen:

n-Hexan für Chromatographie, MERCK

Cyclohexan für UV-Spektroskopie, MERCK

Benzol, kristallisierbar, p.a. und für Chromatographie, MERCK

Tetra p.a. und für Chromatographie, MERCK

Chlorbenzol puriss., MERCK

Benzylalkohol puriss. p.a., FLUKA

Aceton p.a., MERCK

Nitrobenzol Erg.B.6, MERCK

Absolutierung:

n-Hexan:

Cyclohexan:

Benzol:

Tetra:

Chlorbenzol:

Metallisches Natrium in Form von Draht hineingepreßt und einige Tage stehen lassen (57).

Zunächst über Calciumchlorid und dann über Phosphor-pentoxyd einige Tage stehen lassen (57).

Über Phosphor-pentoxyd einige Tage stehen lassen (57).

Aceton: Über feingemahlenem und geschmolzenem Calciumchlorid und etwas wasserfreiem Kaliumcarbonat etwa 14 Tage stehen lassen (58), da Phosphorpentoxyd wegen Reaktion mit Aceton ungeeignet ist.

Nitrobenzol: Über Phosphorpentoxyd einige Tage stehen lassen (57).

Zur Destillation benutzten wir mit Ausnahme von Chlor- und Nitrobenzol eine mit V4A-Maschendrahringen gefüllte Kolonne, die etwa 60 theoretische Böden besitzt, und für Chlor- und Nitrobenzol eine mit Glaswendeln gefüllte Kolonne mit etwa 25 theoretischen Böden. Wegen seines hohen Siedepunktes destillierten wir dabei Nitrobenzol im Vakuum.

Die bei der Destillation gemessenen und auf 760 Torr korrigierten Siedepunkte (Genauigkeit $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) sind in der folgenden Tab.3 den in der Literatur angegebenen gegenübergestellt:

Tabelle 3 : Gemessene Siedepunkte und Literaturwerte

Substanz	Gemessener Siedepunkt ($^{\circ}\text{C}$)	Literaturwert ($^{\circ}\text{C}$)	Literatur- stelle
n-Hexan	68,8	68,742	(59)
Benzol	80,2	80,103	(59)
Cyclohexan	80,8	80,738	(59)
Tetra	76,8	76,75	(59)
Aceton	56,4	56,5	(60)
Chlorbenzol	131,5	131,687	(59)

Unmittelbar vor der Messung haben wir alle Substanzen noch einmal scharf getrocknet, um auch geringste Spuren von Wasser, die die DK beträchtlich verfälschen können, zu entfernen. Dazu sind vor allem die von der LINDE COMPANY (New York) hergestellten Molekularsiebe (44),(61),(62) sowie die Aluminiumoxydqualitäten der Firma M.WOELM (63),(64) geeignet. Diese Stoffe haben nämlich die Eigenschaft, bestimmte Substanzen, darunter vor allem Wasser, zu adsorbieren. Bei den Molekularsieben kommt es wesentlich auf die Größe der Moleküle an: Nur diejenigen werden adsorbiert, die kleiner als die Poren in der Gitterstruktur der Kristalle sind ($4 \text{ \AA}$ oder $5 \text{ \AA}$ bei den Typen 4A und 5A). Außerdem sind die Adsorptionskräfte für polare und

für ungesättigte Verbindungen größer als für unpolare und gesättigte. Bei der Filtration über Molekularsiebe und ebenso über Aluminiumoxyd findet somit außer einer Trocknung noch eine intensive Reinigung statt. Nach den Angaben von OEHME (19) erreicht man völlig DK-reine Flüssigkeiten.

Nach (19), (63), (61), (65) benutzten wir zu dieser letzten Reinigung für

n-Hexan:	Aluminiumoxyd WOELM, basisch, Akt.I
Cyclohexan:	" " " "
Benzylalkohol:	" " neutral "
Benzol:	LINDE-Molekularsiebe Typ 4A (1/16 inch pellets)
Tetra:	"
Chlorbenzol:	"
Aceton:	"
Nitrobenzol:	"

Dazu beschickten wir eine sog. chromatographische Säule (19) (vgl. Abb.9) mit Aluminiumoxyd bzw. Molekularsieb (etwa 150 g Aluminiumoxyd auf 300 ml Substanz bzw. 40 g Molekularsieb auf 50 ml Substanz). Während wir im ersten Fall die Flüssigkeit direkt durchlaufen ließen, die ersten ml verwarfen und die folgenden auffingen, ließen wir die Molekularsiebe zunächst etwa 10 min in der Säule auf die Substanz einwirken, wobei die Säule mehrmals auf den Kopf gestellt wurde, und zogen dann erst die Flüssigkeit ab. Da Molekularsiebe an das Eluat oft eine feine Trübung abgeben, beschickten wir die Säule zunächst mit etwa 5 g Aluminiumoxyd WOELM, neutral, Akt.I, was ein geeignetes Filterbett unter den Molekularsieben bildete.

Während wir das Aluminiumoxyd nur jeweils einmal benutzten, da eine Regeneration nicht zu empfehlen ist, konnten wir die Molekularsiebe in einfacher Weise dadurch aufbereiten, d.h. wieder Desorption erzielen, indem wir sie einige Stunden lang im Trockenschrank bei etwa 220°C ausheizten. Wegen der Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft auch bei Aufbewahren im verschlossenen Gefäß führten wir dies auch jedesmal unmittelbar vor ihrer Verwendung durch.

62. Das Meßverfahren

Vor jeder Messung wurde die Meßzelle zunächst mit Aceton p.a. gründlich gespült, im Trockenschrank bei 120°C etwa 1 - 2 Stunden lang ausgeheizt und im Exsikkator abkühlen lassen. Dann ließen wir etwa 1/2 - 1 Stunde lang Reinststickstoff, der, wie im vorigen Abschnitt näher ausgeführt wurde, noch einmal getrocknet worden war, durch die Zelle strömen, um alle Feuchtigkeit weitgehend zu entfernen. Daraufhin schlossen wir sie an das Dipolmeter an, das seit über 1 Stunde eingeschaltet war, so daß seine Bauelemente thermostatisiert und keine Trifterscheinungen mehr zu erwarten waren, und bestimmten die Kapazität der mit Stickstoff gefüllten Meßzelle in Skalenteilen des Meßkondensators.

Die durchzumessende Flüssigkeit gaben wir nun zur letzten Trocknung bzw. Reinigung in die chromatographische Säule auf Aluminiumoxyd oder Molekularsieb und fingen sie in einem besonderen Kölbchen (vgl. Abschn.42) auf, das vorher ebenfalls mit Stickstoff trockengeblasen worden war. Dazu stützten wir den Schliffkern der chromatographischen Säule direkt in die Schliffhülse des Kölbchens (vgl. Abb.9). Nach dem in Abschn.42 näher erläuterten Verfahren füllten wir anschließend die Flüssigkeit aus dem Kölbchen in die Zelle und verschlossen diese.

Zunächst mußte die DK bei Normaldruck gemessen werden. Dazu setzten wir die Zelle in das für Normaldruckmessungen bestimmte Thermostatisiergefäß (vgl.Abschn.42 sowie Abb.10) und warteten, bis die zu messende Substanz die gewünschte Temperatur des Thermostaten angenommen hatte. Das war nach spätestens 1 Stunde eingetreten. Es zeigte sich dadurch an, daß sich die DK nicht mehr änderte. Nun wurde wieder die Kapazität in Skalenteilen des Meßkondensators ermittelt.

Wenn es sich nicht um eine reine Eichmessung handelte, nahmen wir die Zelle aus dem Thermostaten heraus, setzten sie sofort in den Autoklaven ein und schlossen ihn druckdicht ab. Nach etwa 1 Stunde, während der die beim Umsetzen aufgetretene geringfügige Temperaturänderung in der Zelle wieder ausgeglichen wurde, erhöhten wir den Druck nach Schließen des Pumpenventils (vgl.Abb.3) und Öffnen des Eckventils mit der Handpumpenpumpe auf etwa 100 at, schlossen nun das Eckventil und warteten, bis die durch die Kompression entstehende Wärme aus dem Autoklaven abgeführt und vom Autoklaveninneren die Badtemperatur wieder angenommen war. Das äußert sich,

indem die DK nicht weiter steigt und der vom Manometer angezeigte Druck nicht weiter fällt. Nach spätestens 1/2 Stunde war dies eingetreten, und es konnten Kapazität und Druck ermittelt werden. Es zeigte sich hierbei, daß das Vorhandensein der kleinen Gasblase, die beim Füllen der Zelle mit Flüssigkeit zurückbleibt (Abschn. 42), sich bei den DK-Messungen unter Druck nicht mehr störend auswirkte, da sie auf ein so geringes Volumen komprimiert worden war, daß ihr Einfluß innerhalb der zu erwartenden Streuung der Meßwerte lag. Selbst eine absichtlich große in der Zelle belassene Blase machte sich bei 100 at kaum und bei höheren Drucken überhaupt nicht mehr bemerkbar.

Nach der Messung pumpten wir nach Öffnen des Eckventils von 100 at auf 200 at und verfahren genau wie vorher.

In dieser Weise erhöhten wir in Schritten von jeweils 100 at den Druck bis 400 at und von da ab in solchen von 200 at bis 1800 at. Bei einigen Flüssigkeiten lag der Erstarrungspunkt innerhalb des untersuchten Druckbereiches, so daß oberhalb davon die Substanz in festem Zustand vorlag. Wir brachen in diesen Fällen die Messung beim Festwerden der Substanz ab. Auf Einzelheiten darüber gehen wir später noch ausführlich ein.

Nach der letzten Messung ließen wir durch langsames Öffnen zunächst des Pumpenventils und dann des Eckventils den Druck vorsichtig ab, nahmen die Meßzelle wieder aus dem Autoklaven heraus und reinigten sie wie oben beschrieben.

Wir beschränkten uns darauf, Messungen nur bei steigendem Druck auszuführen. Versuche, bei denen wir bei unveränderter Füllung der Zelle Werte für fallenden Druck mit denen für steigenden verglichen, ergaben Übereinstimmung im Rahmen der Streubreite der Meßwerte. Bei allen Messungen wurde darauf geachtet, daß die Zimmertemperatur möglichst wenig von 20°C abwich.

63. Die Meßergebnisse

In der beschriebenen Weise haben wir für die 7 im Abschnitt 61 aufgeführten Flüssigkeiten bei 3 Temperaturen, nämlich bei 20,0°, 35,0° und 50,0°C, die Funktion $S_x = f(P)$ gemessen. Je nach der Streuung der Meßwerte machten wir jeweils 2 oder 3 Meßreihen für $S_x = f(P)$. Für n-Hexan, Benzol, Tetra und Chlorbenzol benutzten wir

Meßzelle I, für Benzylalkohol, Aceton und Nitrobenzol Meßzelle II. Zur Eichung führten wir eine Anzahl Messungen mit den einzelnen Flüssigkeiten, besonders den Eichflüssigkeiten, bei $20,0^{\circ}\text{C}$ und Normaldruck durch. Um zu prüfen, ob sich die Zellkonstanten im Laufe der Zeit unter der Einwirkung des Druckes veränderten, haben wir zusätzlich vor jeder Druckserie neben der Stickstoffmessung die DK (Skalenteile des Meßkondensators) der entsprechenden Substanz bei $20,0^{\circ}\text{C}$ und Normaldruck bestimmt. Dabei erwiesen sich diese als unbeeinflusst von der dauernden Einwirkung des Druckes.

Zur Ermittlung der Druckkorrektur $\eta(P-P_0)$ haben wir ganz zu Anfang bei herausgeschraubten Innenzylindern mit Benzol bei $50,0^{\circ}\text{C}$ einige Druckserien durchgemessen. Um die Temperaturkorrekturen $\lambda(T-T_0)$ und $\nu(T-T_0)$ zu erhalten, bestimmten wir erst ohne und dann mit den Innenzylindern die Kapazitätsänderung der mit Stickstoff gefüllten Zellen bei Temperaturerhöhung von 20° auf 50°C .

Damit sind alle Größen beisammen, die gemäß den Gleichungen (5) (Zelle I) und (7) (Zelle II) aus Abschn. 54 gestatten, aus den gemessenen Instrumentskalenteilen S_x die DK zu berechnen. Der Gang der Rechnung ist dabei folgender:

Nachdem wir die Skalenteile mit Hilfe der dem Gerät beigegebenen Eichkurve korrigiert haben, bilden wir zunächst die Differenz der gemessenen Kapazitätswerte gegen die Stickstoffwerte von 20° .

Die Kapazitätswerte wurden bei Temperaturen gemessen, die mit den unkorrigierten Thermometern ermittelt worden waren. Diese weichen maximal um etwa $\pm 0,15^{\circ}$ von den wahren Temperaturen ab. Um die Kapazitätswerte für genau $20,0^{\circ}$, $35,0^{\circ}$ und $50,0^{\circ}\text{C}$ zu bestimmen, bringen wir an den Skalenteilen eine Korrektur an, für deren Berechnung, da die Korrektur sehr klein ist, wir eine lineare Relation zwischen den Skalenteilen, d.h. der DK, und der Temperatur annehmen können.

Die abgelesenen Druckwerte korrigieren wir mit Hilfe des Prüfprotokolls des Manometers.

Dann bringen wir an der Skalenteildifferenz gegen Stickstoff die Temperatur- und Druckkorrekturen $\lambda(T-T_0)$ bzw. $\eta(P-P_0)$ an. Die λ sind für 50°C größenordnungsmäßig 2 - 3 Skalenteile, für 35°C die Hälfte. Die η sind maximal etwa 4 Skalenteile.

Die so korrigierten Skalenteildifferenzen gegen Stickstoff werden, nachdem je nach der Wahl von E_1 gegebenenfalls noch diejenigen einer anderen Bezugssubstanz abgezogen worden sind, mit den Zellkonstanten multipliziert. Wie schon in Abschnitt 52 näher ausgeführt wurde

haben wir die Konstanten für Zelle I mit Stickstoff, Cyclohexan und Benzol und für Zelle II mit Chlorbenzol, Benzylalkohol und Nitrobenzol bestimmt (vgl.Tab.1). Dabei erhielten wir:

$$\begin{aligned} \text{Zelle I:} \quad a_I &= 1,1175 \cdot 10^{-3} \\ \text{Zelle II:} \quad a_{II} &= 4,8496 \cdot 10^{-3} \\ b &= 0,6104 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Bei Zelle I berechneten wir mit jeweils den DK-Werten von Stickstoff, Cyclohexan und Benzol für 20° und 1 Atm (Tab.1) als Bezugspunkte ϵ_1 diejenigen für Tetra und n-Hexan für 20° , 1 Atm, bildeten daraus die Mittelwerte und legten diese dann endgültig für die Tetraserien und die n-Hexanserien als Bezugswerte ϵ_1 zu Grunde. In Tab. 4 sind diese den Literaturwerten gegenübergestellt.

Tabelle 4 : Gemessene Dielektrizitätskonstanten und Literaturwerte für einige Flüssigkeiten für $20,0^{\circ}\text{C}$ und 1 Atm

Substanz	Gemessene DK	Zelle	Literaturwert	Literaturstelle
n-Hexan	1,8887	I	1,8900	(66)
Tetra	2,2375	I	2,2368	(46)
Chlorbenzol	5,6924	I	5,6895	(48)
Aceton	21,235	II	21,26	(43)

Für Benzol verwendeten wir als Bezugswert ϵ_1 den von MECKE u.Mitarb. (46), (Tab.1) gemessenen.

Da die Konstante für Zelle I im niederen DK-Bereich bestimmt wurde, stellt sie für den höheren Bereich eine Extrapolation dar. Für die DK von Chlorbenzol ergibt sich, wenn man sie damit berechnet, ein Wert (Tab.4), der sehr gut mit demjenigen von MECKE und ROSSWOG (48) übereinstimmt (Abweichung etwa $0,5 \text{ }^{\circ}/_{\text{oo}}$). Wir haben daher diesen Wert von MECKE und ROSSWOG als DK von Chlorbenzol für $20,0^{\circ}\text{C}$ angenommen und alle anderen DK-Werte für Chlorbenzol darauf bezogen, zumal wir ihn auch zur Eichung von Zelle II heranzogen.

Bei Zelle II ist Chlorbenzol mit dem oben angeführten Wert Bezugssubstanz. Die DK von Aceton für $20,0^{\circ}\text{C}$ und 1 Atm stimmt dann gut mit dem modernsten Literaturwert, dem von TIMMERMANS u.Mitarb. (43), überein. In ausgezeichnetem Einklang mit der mit Zelle II gemessenen DK von Aceton befindet sich ein Wert $\epsilon = 21,231$, den wir mit einer Meßzelle bestimmten, die nur für Normaldruck geeignet ist und eine lineare Kennlinie besitzt.

Da wir bei den DK-Werten von Zelle II nur bis auf die 3. Stelle hinter dem Komma genau zu rechnen brauchen, setzen wir im quadratischen Glied von Gl.(7) aus Abschn.54 für ϵ_x einen Näherungswert ein, so daß sich eine Auflösung der quadratischen Gleichung nach ϵ_x ergibt. Man stellt sich dazu eine Tabelle auf, die $a_{II}(S_x - S_1 - \lambda - \eta) = a_{II} \Delta S$ und $b(\epsilon_x - \epsilon_1)^2 = b \cdot \Delta \epsilon^2$ als Funktionen von $\Delta \epsilon$ enthält und ermittelt, für welchen Bereich von ΔS ein und dasselbe $\Delta \epsilon$ im quadratischen Korrektionsglied benutzt werden kann, damit ϵ_x auf 3 Stellen hinter dem Komma genau bleibt.

Zum Schluß bringen wir die Temperaturkorrektur $\nu(T-T_0)$ an den Ergebnissen an, die für 50°C bei etwa $1 \cdot 10^{-3}$ liegt. Wegen der Kleinheit von ν können wir bei der quadratischen Kennlinie in dem Glied $\nu \cdot \epsilon_x$ für ϵ_x den unkorrigierten Wert einsetzen.

Damit haben wir $\epsilon_x(T,P)$ erhalten. Die Drucke P liegen stets in unmittelbarer Nähe der vollen Hunderter. Da sie bei jeder Messung auf einen etwas anderen Wert fielen, haben wir, um vernünftige Vergleichsmöglichkeiten zu bekommen, sowie um später einfacher rechnen zu können, die DK-Werte auf die vollen Hunderter der Drucke umgerechnet, indem wir für die erforderliche kleine Korrektur einen linearen Zusammenhang zwischen den gemessenen DK- und Druckdifferenzen annahmen. Unsere Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen 5 - 25 zusammengestellt.

Wie wir in Abschn.53 bereits im einzelnen diskutiert, ist bei den unpolaren (n-Hexan, Benzol, Tetra) und niederpolareren (Chlorbenzol) Flüssigkeiten (Zelle I) eine Meßrichtigkeit von mindestens ± 1 ‰ und bei den stärker polaren (Benzylalkohol, Aceton, Nitrobenzol) von mindestens ± 2 ‰ (Zelle II) zu erwarten, wobei jedoch anzunehmen ist, daß die Fehler - besonders im zweiten Fall - meist kleiner als diese als obere Schranken angenommenen Werte sind. Bei den Normaldruckwerten fallen überdies die durch den Druck bedingten Fehler (Abschn.533) weg, so daß diese Daten genauer als die anderen sind.

Bei den Hochdruckwerten zeigte die Kontrollmessung, daß die Streubreite für die ganze Serie äußerst gering ist, so daß wir es nicht für sinnvoll hielten, mehr als zwei, in einigen Fällen drei Meßreihen für die gleiche Substanz und Temperatur durchzuführen, da hier nicht nur ein Punkt, sondern eine ganze Funktion vermessen wird, wobei statistische Fehler deutlich sichtbar werden.

Die Normaldruckwerte weisen, besonders für 20,0°C eine stärkere

Tabelle 5 : Druckabhängigkeit der DK von n-Hexan für 20,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

1,8879	1,8889	1,8885
1,8890	1,8888	1,8888

Mittelwert: 1,8887

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe	3. Meßreihe
100	1,9064	1,9063	1,9060
200	1,9204	1,9210	1,9202
300	1,9335	1,9343	1,9333
400	1,9452	1,9461	1,9450
600	1,9654	1,9669	1,9657
800	1,9833	1,9850	1,9844
1000	1,9992	2,0010	2,0005
1200	2,0135	2,0153	2,0145
1400	2,0264	2,0282	2,0274
1600	2,0382	2,0402	2,0394
1800	2,0494	2,0514	2,0505

Tabelle 6 : Druckabhängigkeit der DK von n-Hexan für 35,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

1,8648	1,8661	1,8660	1,8661
--------	--------	--------	--------

Mittelwert: 1,8658

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe	3. Meßreihe
100	1,8858	1,8856	1,8855
200	1,9018	1,9014	1,9011
300	1,9165	1,9155	1,9154
400	1,9287	1,9278	1,9279
600	1,9508	1,9497	1,9499
800	1,9700	1,9688	1,9697

1000	1,9876	1,9864	1,9870
1200	2,0025	2,0011	2,0018
1400	2,0161	2,0145	2,0150
1600	2,0282	2,0268	2,0273
1800	2,0394	2,0382	2,0387

Tabelle 7 : Druckabhängigkeit der DK von n-Hexan für 50,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

1,8412	1,8408	1,8410
Mittelwert:	1,8410	

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe	3. Meßreihe
100	1,8621	1,8623	1,8633
200	1,8797	1,8802	1,8813
300	1,8948	1,8957	1,8965
400	1,9082	1,9094	1,9092
600	1,9311	1,9328	1,9320
800	1,9515	1,9532	1,9519
1000	1,9693	1,9712	1,9696
1200	1,9853	1,9870	1,9854
1400	1,9993	2,0011	1,9993
1600	2,0123	2,0140	2,0123
1800	2,0244	2,0258	2,0242

Tabelle 8 : Druckabhängigkeit der DK von Benzol für 20,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

2,2824	2,2831	2,2842
2,2824	2,2834	2,2835
Mittelwert:	2,2832	

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe
100	2,2985	2,2985

200	2,3124	2,3125
300	2,3255	2,3258
400	2,3368	2,3374
500	2,3476	2,3482
600		2,3591

Tabelle 9 : Druckabhängigkeit der DK von Benzol für 35,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

2,2533	2,2534	2,2537
2,2533	2,2530	
Mittelwert:	2,2533	

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe	3. Meßreihe
100	2,2693	2,2704	2,2706
200	2,2841	2,2852	2,2854
300	2,2975	2,2989	2,2987
400	2,3096	2,3112	2,3112
600	2,3321	2,3338	2,3332
800	2,3528	2,3545	2,3536
1000	2,3714	2,3727	2,3719
1100		2,3814	2,3803
1200	2,3881	2,3896	2,3884

Tabelle 10 : Druckabhängigkeit der DK von Benzol für 50,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

2,2234	2,2232	2,2221
Mittelwert:	2,2229	

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe
100	2,2414	2,2410
200	2,2568	2,2565
300	2,2719	2,2710

400	2,2849	2,2843
600	2,3092	2,3081
800	2,3315	2,3303
1000	2,3514	2,3506
1200	2,3685	2,3679
1400	2,3845	2,3837
1600	2,3995	2,3989
1800	2,4131	2,4129

Tabelle 11 : Druckabhängigkeit der DK von Tetra für 20,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

2,2374	2,2375	2,2382	2,2382
2,2370	2,2367	2,2373	

Mittelwert: 2,2375

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe	3. Meßreihe
100	2,2536	2,2542	2,2544
200	2,2685	2,2691	2,2692
300	2,2826	2,2831	2,2828
400	2,2951	2,2961	2,2956
600	2,3177	2,3192	2,3185
800	2,3376	2,3395	2,3386
1000	2,3564	2,3583	2,3572
1100			2,3660
1200	2,3738	2,3757	2,3744

Tabelle 12 : Druckabhängigkeit der DK von Tetra für 35,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

2,2081	2,2074	2,2085	2,2079
--------	--------	--------	--------

Mittelwert: 2,2080

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe
100	2,2253	2,2256
200	2,2413	2,2416
300	2,2562	2,2567
400	2,2694	2,2701
600	2,2935	2,2943
800	2,3154	2,3165
1000	2,3354	2,3367
1200	2,3532	2,3544
1400	2,3702	2,3705
1600	2,3861	2,3858
1800	2,4005	2,3999

Tabelle 13 : Druckabhängigkeit der DK von Tetra für 50,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

2,1775 2,1771

Mittelwert: 2,1773

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe
100	2,1973	2,1970
200	2,2144	2,2142
300	2,2304	2,2306
400	2,2445	2,2442
600	2,2695	2,2695
800	2,2926	2,2929
1000	2,3139	2,3142
1200	2,3324	2,3325
1400	2,3496	2,3495
1600	2,3661	2,3661
1800	2,3814	2,3813

Tabelle 14 : Druckabhängigkeit der DK von Chlorbenzol für 20,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

5,6880	5,6886	5,6899
5,6912	5,6896	5,6894

Mittelwert: 5,6895

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe
100	5,7320	5,7325
200	5,7731	5,7726
300	5,8118	5,8104
400	5,8479	5,8467
600	5,9159	5,9148
800	5,9776	5,9766
1000	6,0347	6,0341
1200	6,0881	6,0873
1400	6,1371	6,1369
1600	6,1839	6,1834
1800	6,2281	6,2278

Tabelle 15 : Druckabhängigkeit der DK von Chlorbenzol für 35,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

5,4360	5,4377	5,4372	5,4379
--------	--------	--------	--------

Mittelwert: 5,4372

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe
100	5,4836	5,4839
200	5,5253	5,5255
300	5,5652	5,5650
400	5,6017	5,6021
600	5,6704	5,6706
800	5,7331	5,7332
1000	5,7898	5,7909

1200	5,8427	5,8436
1400	5,8920	5,8928
1600	5,9382	5,9393
1800	5,9804	5,9828

Tabelle 16 : Druckabhängigkeit der DK von Chlorbenzol für 50,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

5,1975 5,1998

Mittelwert: 5,1987

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe
100	5,2476	5,2487
200	5,2909	5,2923
300	5,3332	5,3337
400	5,3706	5,3721
600	5,4407	5,4423
800	5,5043	5,5069
1000	5,5630	5,5647
1200	5,6182	5,6190
1400	5,6677	5,6682
1600	5,7152	5,7159
1800	5,7604	5,7597

Tabelle 17 : Druckabhängigkeit der DK von Benzylalkohol für 20,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

13,741 13,748 13,742 13,740
13,743 13,727 13,729 13,751

Mittelwert: 13,740

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe
100	13,828	13,826
200	13,918	13,918
300	14,009	14,005
400	14,095	14,091
600	14,250	14,247
800	14,397	14,399
1000	14,537	14,540
1200	14,672	14,672
1400	14,798	14,799
1600	14,923	14,923
1800	15,043	15,045

Tabelle 18 : Druckabhängigkeit der DK von Benzylalkohol für 35,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

12,306 12,311 12,305 12,315

Mittelwert: 12,309

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe
100	12,405	12,404
200	12,497	12,495
300	12,583	12,580
400	12,663	12,665
600	12,817	12,819
800	12,961	12,964
1000	13,099	13,101
1200	13,226	13,229
1400	13,349	13,351
1600	13,470	13,473
1800	13,585	13,587

Tabelle 19 : Druckabhängigkeit der DK von Benzylalkohol für 50,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

11,036 11,039 11,034

Mittelwert: 11,036

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe
100	11,147	11,148
200	11,235	11,240
300	11,318	11,327
400	11,398	11,406
600	11,547	11,556
800	11,688	11,694
1000	11,818	11,826
1200	11,945	11,950
1400	12,061	12,068
1600	12,176	12,184
1800	12,287	12,297

Tabelle 20 : Druckabhängigkeit der DK von Aceton für 20,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

21,247 21,249 21,219 21,246

21,227 21,224 21,229 21,240

Mittelwert: 21,235

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe
100	21,549	21,557
200	21,826	21,827
300	22,087	22,087
400	22,319	22,320
600	22,739	22,744
800	23,116	23,118

1000	23,457	23,463
1200	23,767	23,770
1400	24,051	24,055
1600	24,316	24,319
1800	24,563	24,570

Tabelle 21 : Druckabhängigkeit der DK von Aceton für 35,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

19,761	19,746	19,762
19,737	19,744	19,736

Mittelwert: 19,748

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe
100	20,074	20,080
200	20,367	20,374
300	20,639	20,643
400	20,883	20,889
600	21,319	21,324
800	21,711	21,713
1000	22,063	22,071
1200	22,378	22,386
1400	22,662	22,673
1600	22,939	22,945
1800	23,202	23,193

Tabelle 22 : Druckabhängigkeit der DK von Aceton für 50,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

18,341	18,335	18,340
18,348	18,336	

Mittelwert: 18,340

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe	3. Meßreihe
100	18,722	18,731	18,726
200	19,022	19,038	19,039
300	19,304	19,319	19,318
400	19,561	19,575	19,571
600	20,012	20,028	20,023
800	20,411	20,417	20,415
1000	20,761	20,774	20,765
1200	21,081	21,091	21,089
1400	21,367	21,378	21,372
1600	21,643	21,649	21,644
1800	21,895	21,909	21,908

Tabelle 23 : Druckabhängigkeit der DK von Nitrobenzol für 20,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

35,707	35,708	35,722
35,736	35,725	35,724
Mittelwert:	35,720	

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe
100	35,978	35,982
200	36,243	36,245
300	36,510	36,500
400	36,755	36,749
500	36,984	36,984
600	37,219	37,219
700	37,439	37,438

Tabelle 24 : Druckabhängigkeit der DK von Nitrobenzol für 35,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

33,049 33,050 33,056

Mittelwert: 33,052

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe
100	33,339	33,345
200	33,597	33,603
300	33,847	33,852
400	34,079	34,088
600	34,529	34,534
800	34,950	34,960
1000	35,347	35,356
1200	35,724	35,730
1300		35,907
1400	36,069	36,080

Tabelle 25 : Druckabhängigkeit der DK von Nitrobenzol für 50,0°C

Meßwerte für Normaldruck:

30,591 30,600

Mittelwert: 30,596

Meßwerte für Hochdruck:

Druck (at)	1. Meßreihe	2. Meßreihe
100	30,907	30,899
200	31,153	31,156
300	31,411	31,409
400	31,643	31,646
600	32,084	32,096
800	32,506	32,502
1000	32,895	32,894
1200	33,255	33,264
1400	33,598	33,600
1600	33,929	33,927
1800	34,245	34,235

Streuung auf, dem durch eine größere Anzahl von Meßwerten Rechnung getragen wurde.

Benzol, Tetra und Nitrobenzol von 20° sowie Benzol und Nitrobenzol von 35° haben wir nicht bis 1800 at gemessen, da die Flüssigkeiten vorher fest werden. Beim Gefrieren brachen wir ab. Falls, wie es bei unseren Substanzen und den meisten der Fall ist, das Volumen der festen Komponente kleiner ist als das der flüssigen, merkt man dies daran, daß beim Pumpen der Druck auf einmal nicht mehr steigt, sondern sogar ein Stück fällt. Dagegen bei Wasser z.B. würde er plötzlich stärker ansteigen. Am Erstarrungspunkt macht ferner die DK einen Sprung entweder zu größeren Werten (Benzol, Tetra) oder zu kleineren (Nitrobenzol). Bei unseren Untersuchungen lag der Druck, bei dem die Flüssigkeit kristallisierte, fast durchweg über dem aus Literaturangaben (24) ermittelten Wert, fiel aber dann allmählich auf etwa diesen ab, bzw. konnte auf ihn eingestellt werden. Diese Flüssigkeitsunterkühlung dürfte ihren Grund in den den Flüssigkeiten infolge ihrer extremen Reinheit fehlenden Kristallisationskeimen haben. Durch Beobachtung der DK (Einsetzen des Sprunges) läßt sich der Erstarrungsdruck sehr genau fixieren, so daß man hiermit eine genaue Methode zur Ermittlung der Gleichgewichtskurve zwischen festem und flüssigem Zustand hat.

64. Diskussion

Die prozentuale Änderung der DK beim Steigern des Druckes auf 1800 at für die untersuchten Flüssigkeiten bei den verschiedenen Temperaturen ist in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Tabelle 26 : DK-Steigerung bei Druckerhöhung auf 1800 at

Flüssigkeit	Prozentuale Steigerung der DK bei		
	20,0°C	35,0°C	50,0°C
n-Hexan	8,6	9,3	10,0
Benzol			8,5
Tetra		8,7	9,4
Chlorbenzol	9,5	10,0	10,8
Benzylalkohol	9,5	10,4	11,4
Aceton	15,7	17,5	19,4
Nitrobenzol			11,9

Zur Erläuterung der Druckabhängigkeit der DK benutzen wir die Tatsache, daß die Polarisierung $\bar{P}$ (Abschn.21) gleich dem Dipolmoment der Volumeneinheit der Substanz ist. Wenn m das induzierte oder ein Mittelwert des permanenten Dipolmomentes der Moleküle und n die Anzahl der Dipole pro Volumeneinheit bedeuten, ist folglich

$$\bar{P} = n \cdot m \quad (1)$$

Mit
$$n = \frac{L}{M} \cdot S \quad (2)$$

(L: Loschmidtsche Zahl, M: Molekulargewicht, S: Dichte) und den Gln. (3) und (4) von Abschn.21 erhält man:

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi} \ell = \frac{L}{M} \cdot S \cdot m \quad (3)$$

und durch Differentiation nach dem Druck P:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial P} \ell = 4\pi \frac{L}{M} \left(\frac{\partial m}{\partial P} + \frac{\partial S}{\partial P} m \right) \quad (4)$$

Die DK-Änderung infolge des Druckes setzt sich somit aus zwei Anteilen zusammen: Der erste rührt direkt von der Erhöhung der Dichte, d.h. einer engeren Packung der Dipole, her, der zweite vom Einfluß des Druckes auf die Dipole selbst. Um darüber nähere Aussagen machen zu können, muß man die auf die induzierten oder permanenten Dipole einwirkenden "inneren Felder" kennen, denen die Dipolmomente proportional sind. Über diese Felder wurden verschiedene Theorien entwickelt (CLAUSIUS-MOSOTTI-DEBYE, ONSAGER, KIRKWOOD, vgl.(20)), von denen das einfache Modell von CLAUSIUS-MOSOTTI-DEBYE bei Flüssigkeiten die Wirklichkeit nicht befriedigend darstellt, wie aus den früheren Arbeiten über die Druckabhängigkeit der DK hervorgeht, während die übrigen infolge zusätzlicher Parameter weitere Meßgrößen erfordern und daher keine einfachen Aussagen erlauben. Es läßt sich jedoch schließen, daß das "innere Feld" und damit die Dipolmomente sich mit steigendem Druck vergrößern, so daß beide Anteile in Gl.(4) eine Zunahme der DK bewirken.

Man erkennt aus Tab.26, daß die prozentuale Zunahme der DK bei den durchgemessenen Flüssigkeiten für die unpolaren Substanzen durchweg etwas geringer als für die polaren ist. Als besonders groß ergibt sich diejenige von Aceton. Trotzdem ist, wie KYROPOULOS (12) für 20°C nachwies, die Vergrößerung der DK von Aceton noch zu gering, um eine Konstanz der Molpolarisation zu gewährleisten. Er erklärte die bei allen untersuchten Flüssigkeiten bisher beobachtete Abnahme der Molpolarisation mit wachsendem Druck mit einer Vergrößerung von Assoziationskomplexen, wobei die Wahrscheinlichkeit der Verkleine-

rung des resultierenden Momentes zunimmt. Letzten Endes liegt der Grund jedoch in der unzureichenden Beschreibung der Struktur von Flüssigkeiten durch das Modell von CLAUSIUS-MOSOTTI-DEBYE.

Aus der Tabelle ist ferner zu ersehen, daß die prozentuale DK-Zunahme bei höherer Temperatur größer ist. Dabei erfolgt diese Steigerung mit wachsender Temperatur - besonders bei den polaren Flüssigkeiten - wesentlich bedingt durch die DK-Abnahme mit steigender Temperatur.

In den Abbildungen 12 - 18 haben wir für die untersuchten Flüssigkeiten die Funktionen $\mathcal{E}(T,P)$ mit T als Parameter dargestellt.

(Dazu ist zunächst erläuternd hinzuzufügen, daß wir die einzelnen Meßpunkte der Übersichtlichkeit halber nicht eingetragen haben, sondern nur ihre Umgebung durch kleine senkrechte Striche markiert haben. Bei den unpolaren Flüssigkeiten werden die Striche etwa durch die äußersten Meßpunkte begrenzt. Bei den polaren liegen die Meßpunkte wesentlich dichter zusammen, als die Länge der Striche angibt - sie fallen praktisch auf die Kurve. Um nämlich die Funktionen einer Substanz für alle Temperaturen auf einem Blatt darstellen zu können, mußten wir verschiedene Ordinatenmaßstäbe einführen. Darauf ist bei den Abbildungen besonders zu achten.)

Alle Kurven verlaufen konvex nach oben. Das bedeutet, $(\partial \mathcal{E} / \partial P)_T$ nimmt mit wachsendem Druck ab:

$$\left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial P^2} \right)_T < 0 \quad (5)$$

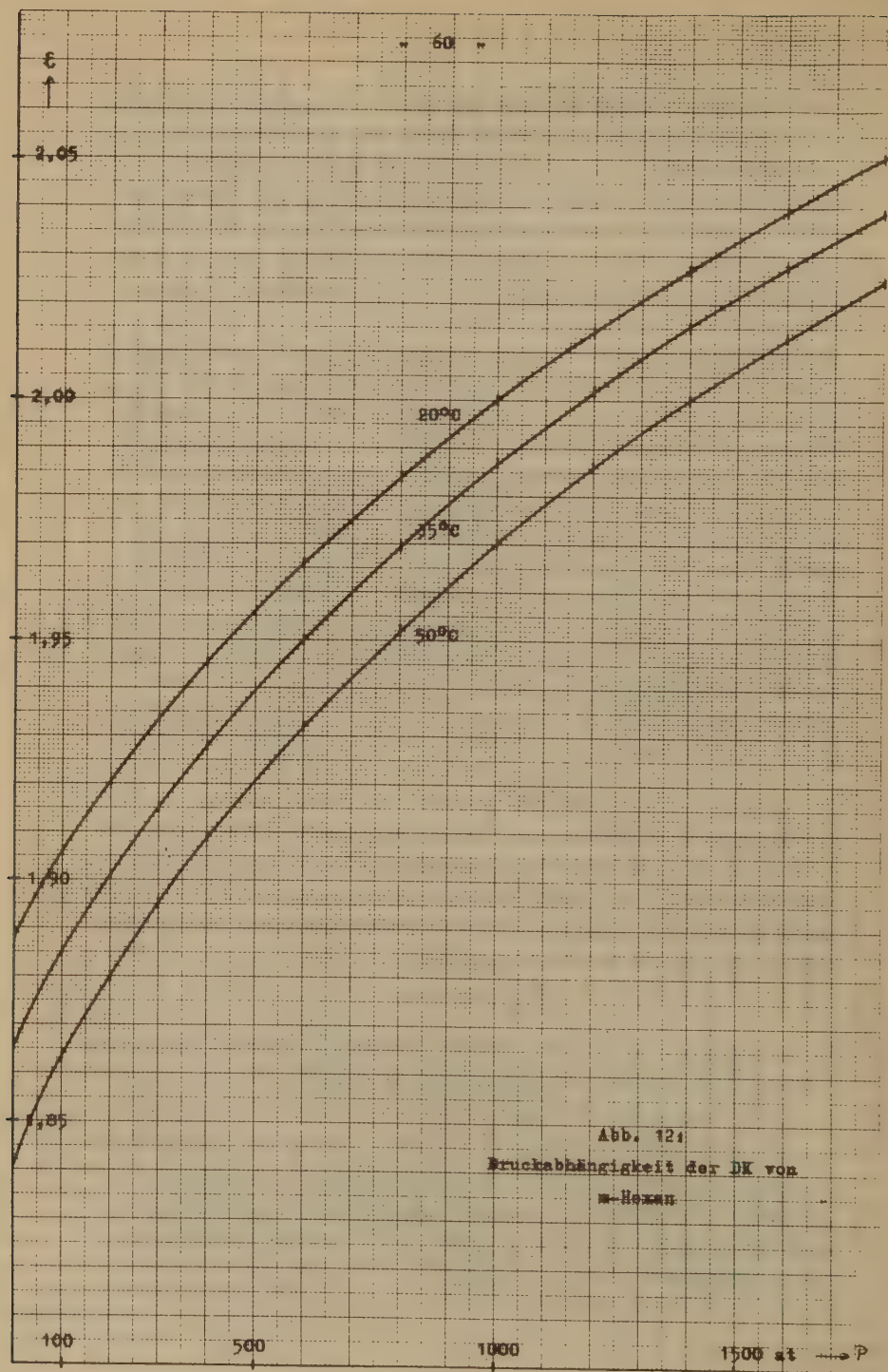
Wie bei anderen physikalischen Größen, z.B. der Kompressibilität, vermindert sich der Einfluß des Druckes mit steigendem Druck. Außerdem erkennt man, daß man die Kurven nicht durch Verschiebung längs der Ordinate exakt ineinander überführen kann: $(\partial \mathcal{E} / \partial P)_T$ ist geringfügig von der Temperatur abhängig:

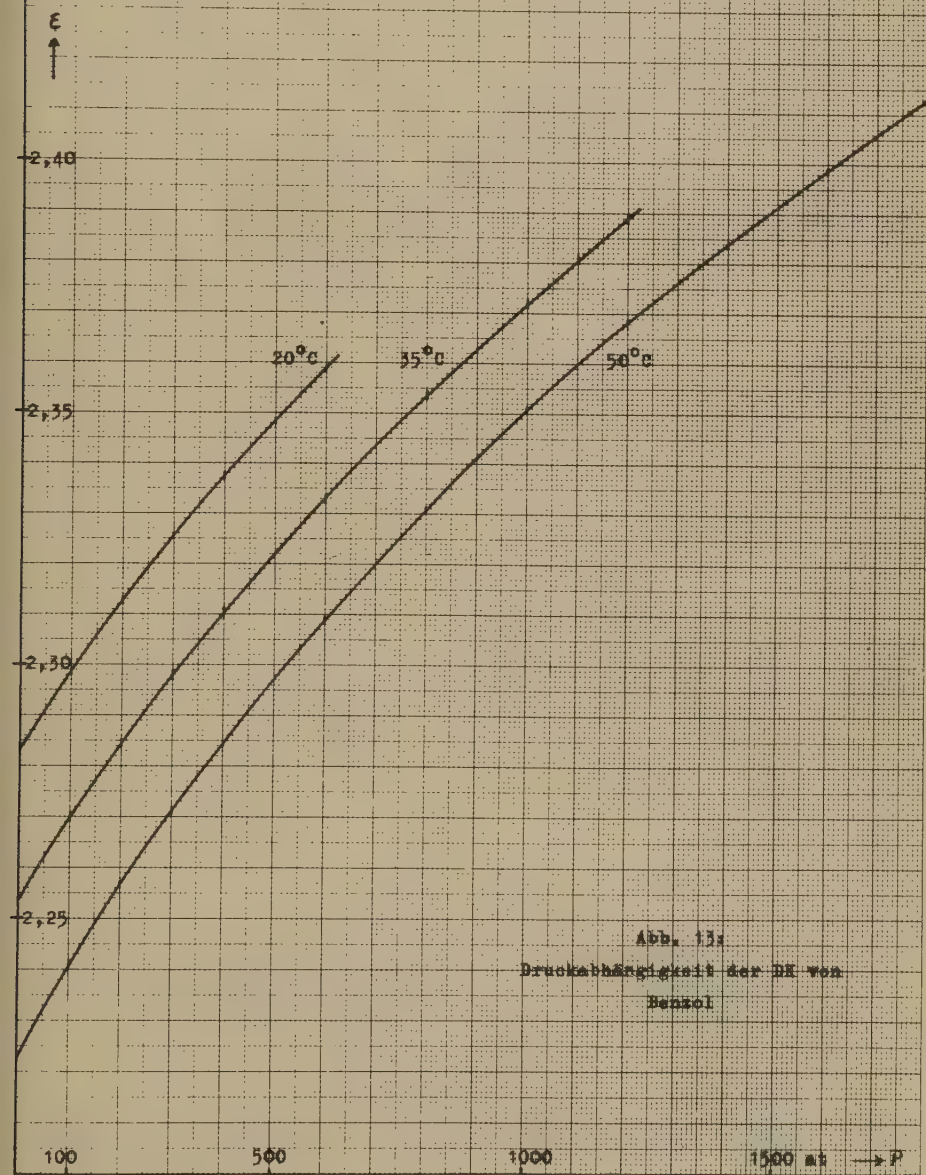
$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial P \partial T} \neq 0 \quad (6)$$

Insbesondere stellt man fest, daß mit wachsender Temperatur bei 1 Atm. der Einfluß des Druckes auf die DK zunimmt:

$$\left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial P \partial T} \right)_{P=1} > 0 \quad (7)$$

Unsere Aufgabe besteht nun darin, eine analytische Darstellung der Funktionen $\mathcal{E}(T,P)$ zu geben. Eine Beziehung, die das Druckverhalten der DK bei konstanter Temperatur zu beschreiben vermag, ist von OWEN und BRINKLEY (16), (17) gefunden worden. Dieser wollen wir uns näher zuwenden.





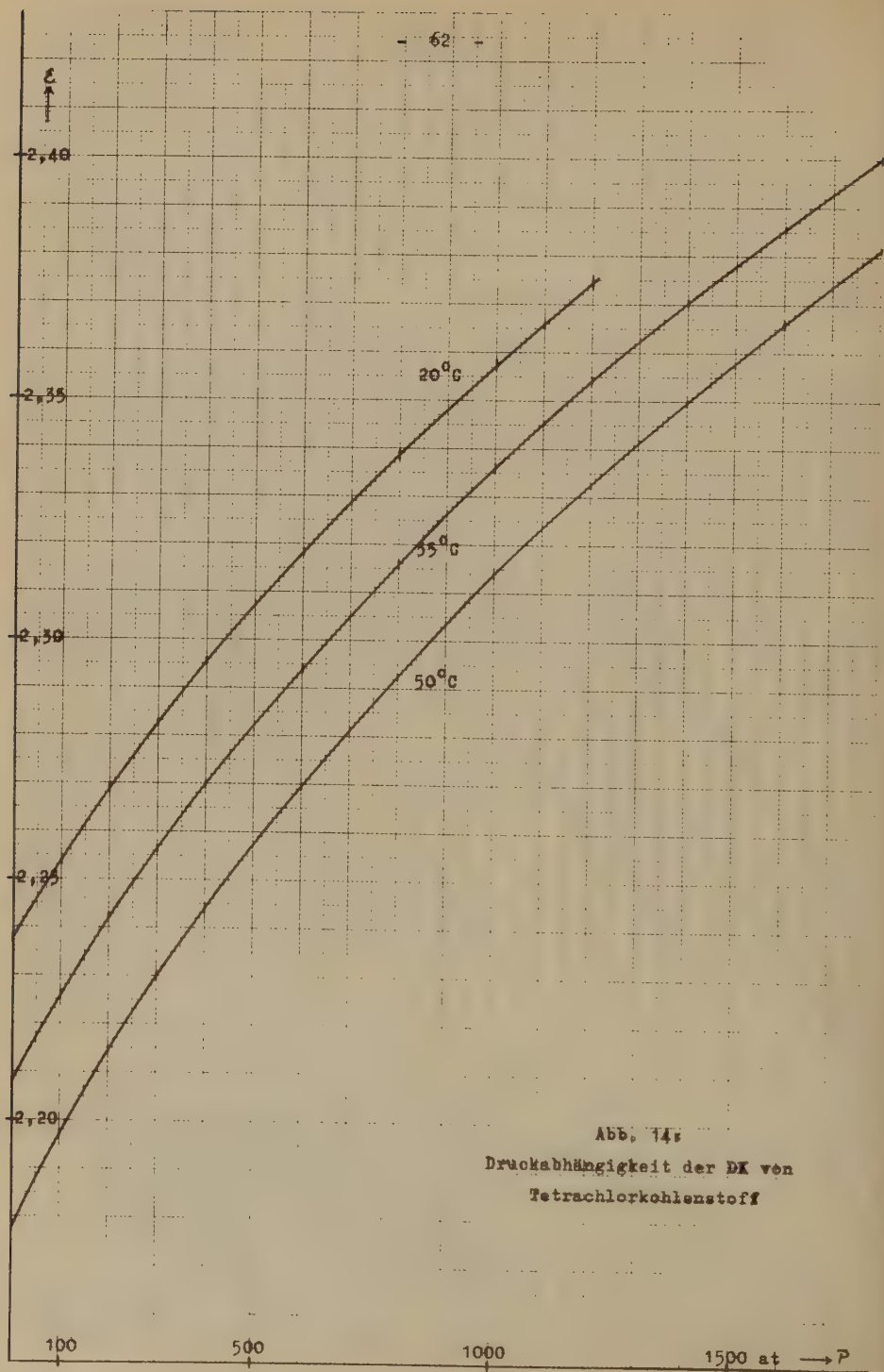


Abb. 14:
Druckabhängigkeit der DK von
Tetrachlorkohlenstoff

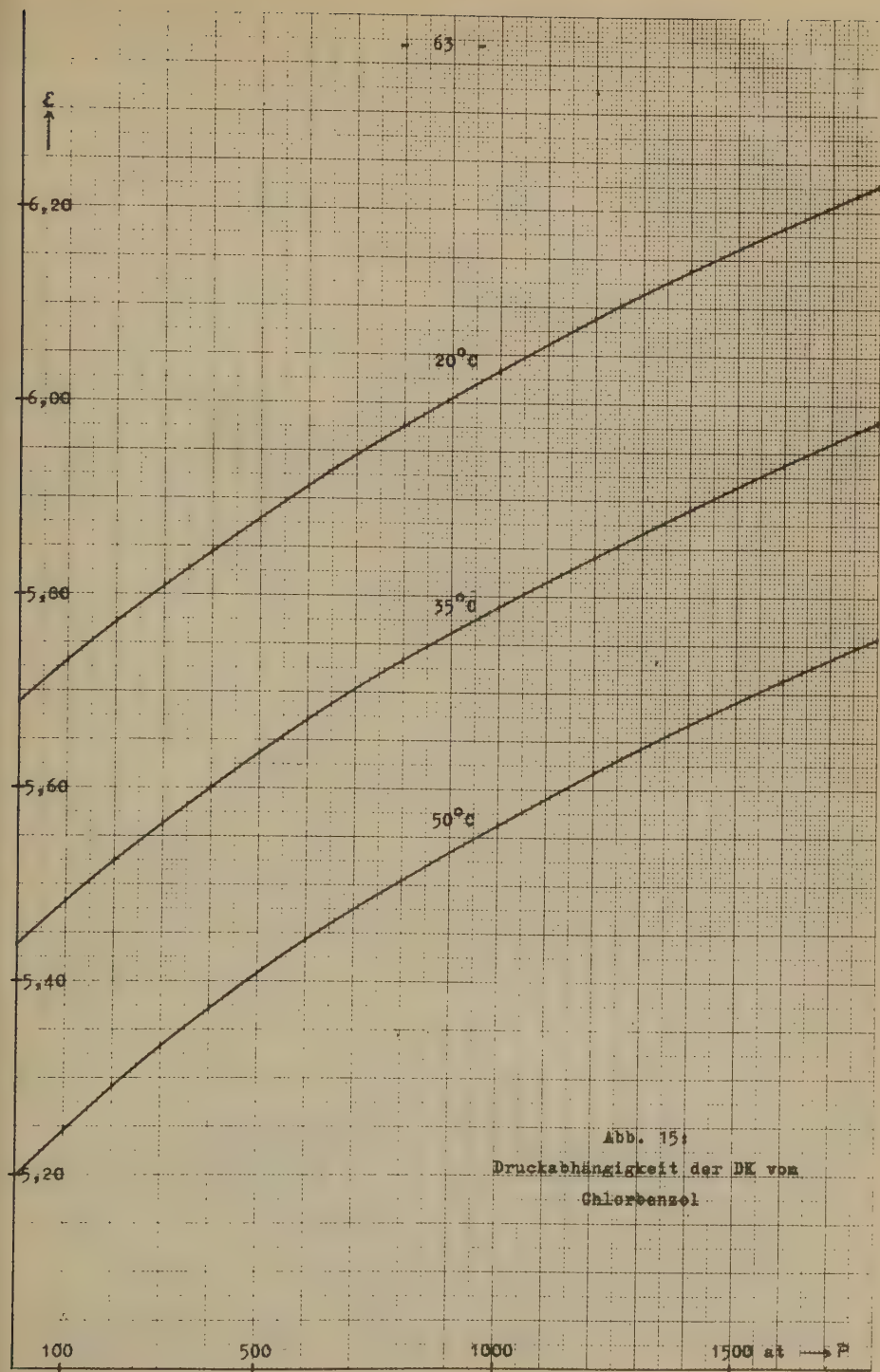


Abb. 15:
Druckabhängigkeit der DK von
Chlorbenzol

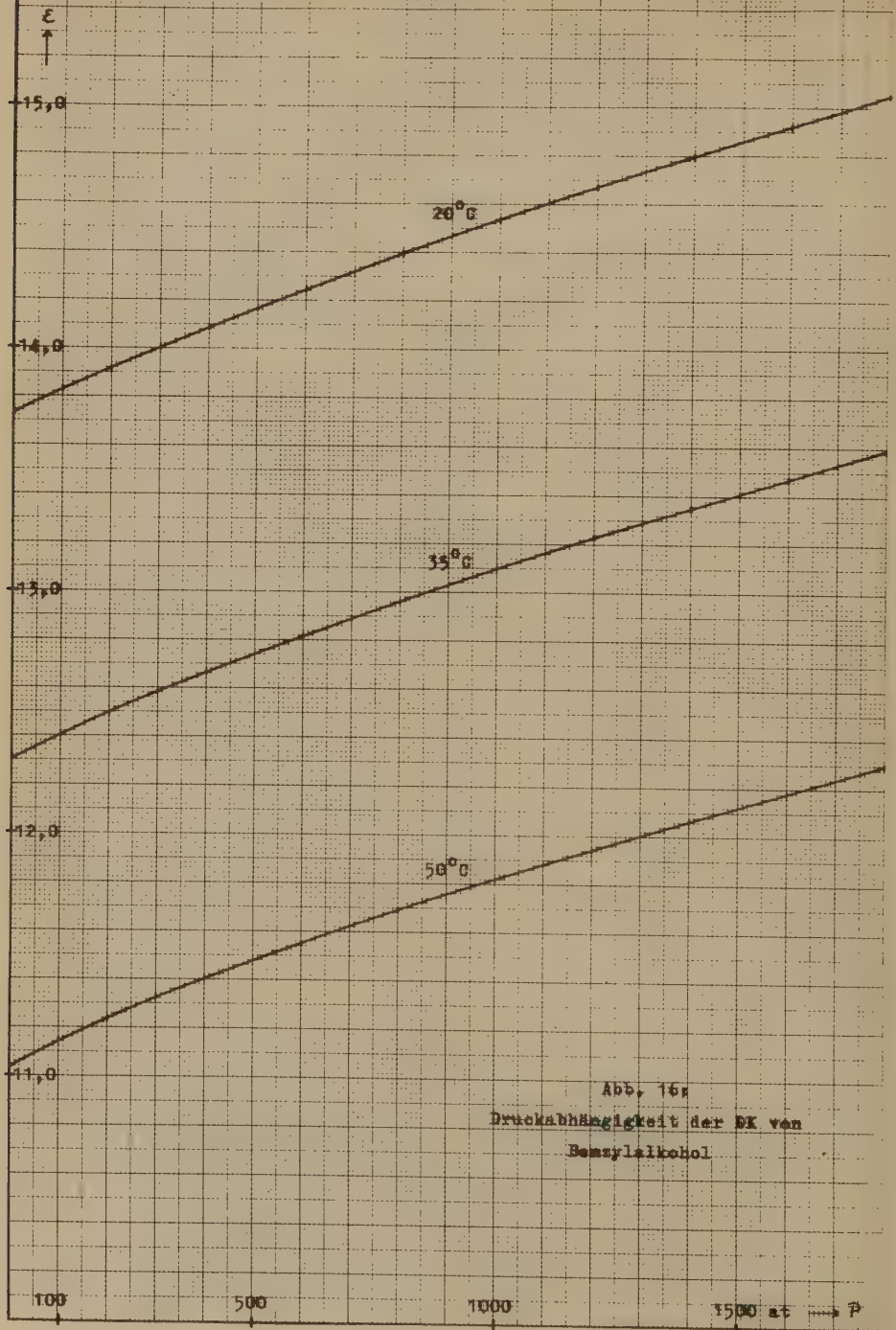


Abb. 16:
Druckabhängigkeit der ϵ von
Benzylalkohol

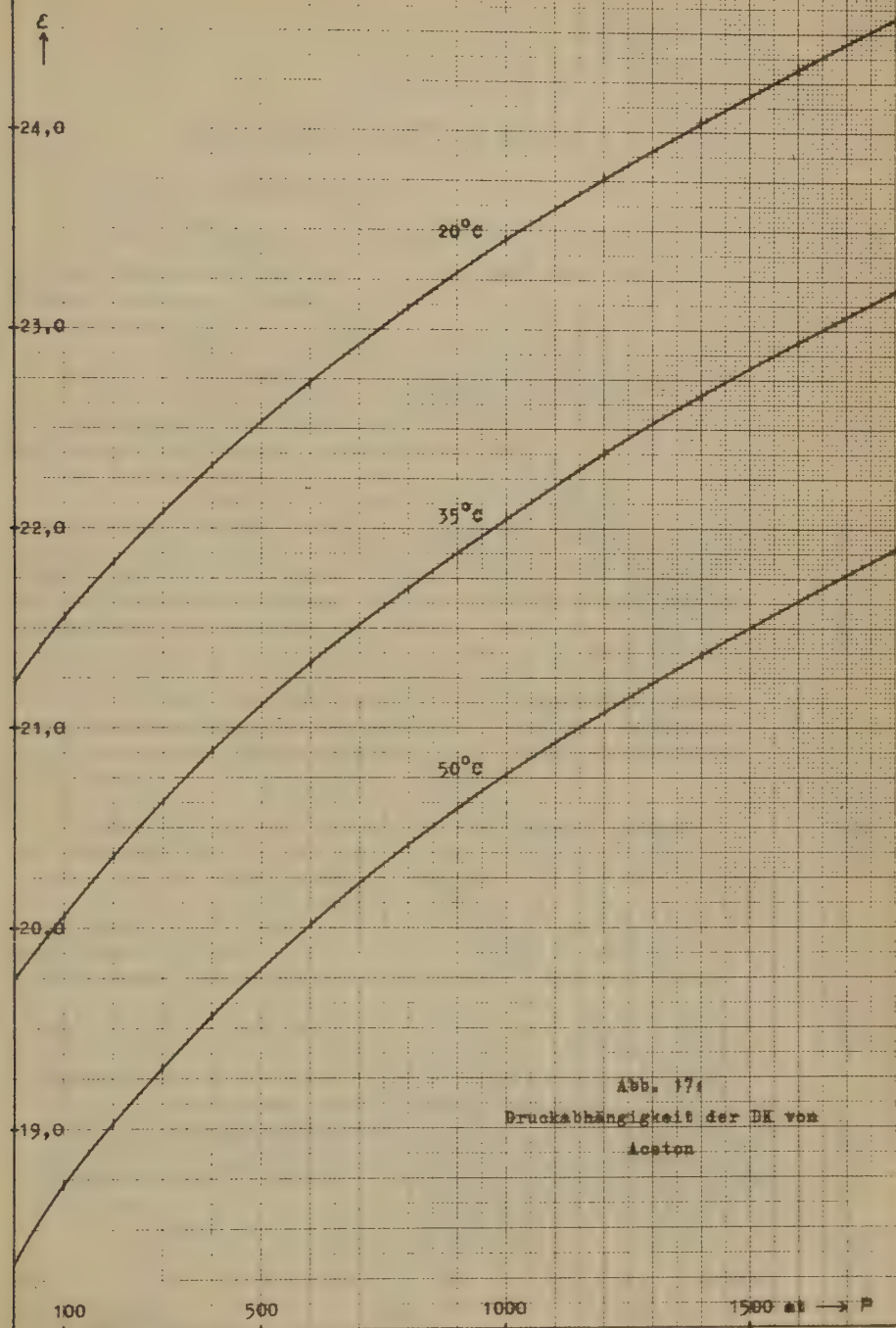


Abb. 17:
Druckabhängigkeit der DK von
Aceton

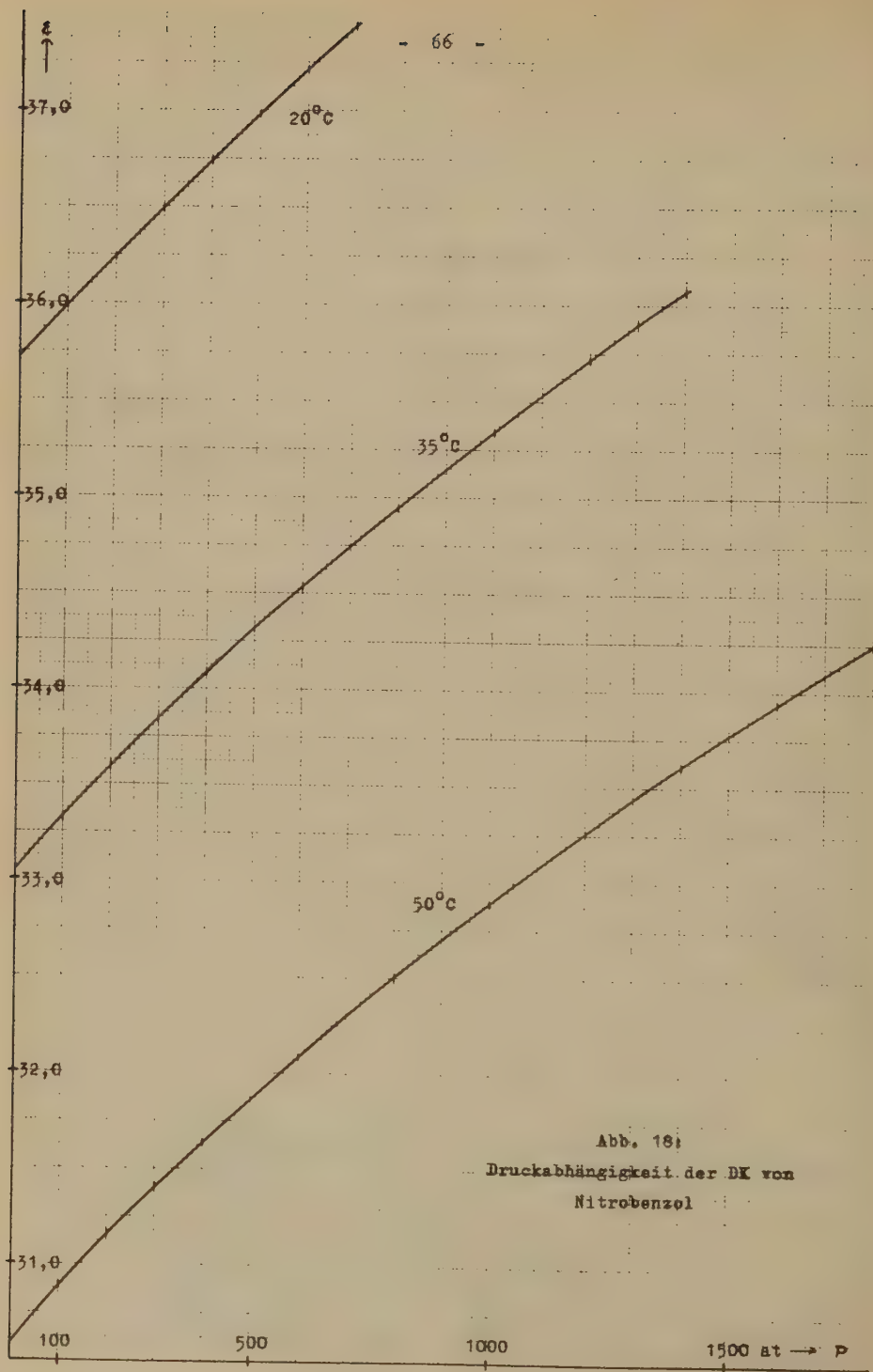


Abb. 18:
Druckabhängigkeit der DK von
Nitrobenzol

B. Die analytische Darstellung

7. Die Formel von OWEN und BRINKLEY

7.1. Bemerkungen und Ableitung

Die von OWEN und BRINKLEY (von nun ab der Kürze wegen mit O & B bezeichnet) angegebene Formel (16), (17) für die Druckabhängigkeit der DK von Flüssigkeiten lautet:

$$\frac{1}{\epsilon(P_0, T)} - \frac{1}{\epsilon(P, T)} = A(T) \log \frac{B(T) + P}{B(T) + P_0} \quad (1)$$

Darin sind $A(T)$ und $B(T)$ reine Funktionen der Temperatur.

Diese Beziehung ist vollkommen analog der TAIT-Gleichung für die spezifischen Volumina bzw. Molvolumina:

$$V(P_0, T) - V(P, T) = C(T) \log \frac{B'(T) + P}{B'(T) + P_0} \quad (2)$$

$C(T)$ und $B'(T)$ sind wieder reine Funktionen der Temperatur. GIBSON konnte nachweisen (67), (68), daß die TAIT-Gleichung die Druckabhängigkeit des spezifischen Volumens für die verschiedensten Flüssigkeiten bis 10000 Atm sehr gut, nämlich mit einem Fehler von weniger als 1 %, darstellt und daß überdies der Quotient $C(T)/V(P_0=1\text{Bar}, T)$ temperaturunabhängig ist und nur wenig von Stoff zu Stoff variiert. Ferner zeigten GIBSON und LOEFFLER (69), (70), daß dieser Quotient für ähnliche Flüssigkeiten wie Benzol und seine Derivate genau denselben Wert hat.

O & B verknüpfen nun ihre Gleichung mit der TAIT-Gleichung, indem sie behaupten, daß

$$B(T) = B'(T). \quad (3)$$

Zur Ableitung der Gl.(1) mit (3) bedienen wir uns der Darstellung von HÜCKEL und GANSSAUGE (18) (ausführlicher bei O & B (16)):

In einer Flüssigkeit der DK ϵ sei ein Modellelektrolyt aufgelöst. Über die Lösung macht man folgende Annahmen:

1. Die Ionen der Ladung ze seien starre Kugeln von so großem Radius a , daß dielektrische Sättigungserscheinungen nicht auftreten, und die Lösung sei hinreichend verdünnt. Dann kann man die Volumkontraktion des Lösungsmittels pro Ionenpaar aus dem BORNschen Ansatz (71) für die partielle freie Hydratationsenthalpie pro Ionenpaar

$$G_B = \frac{e^2}{a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (4)$$

zu

$$\Delta V = - \frac{\partial G_B}{\partial P} = \frac{e^2}{a} \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{1}{\epsilon} \right) \quad (5)$$

berechnen.

2. Nach einer Hypothese von TAMMANN (72) verhält sich eine unter dem Druck P stehende Lösung wie das reine Lösungsmittel unter dem um einen Zusatzdruck P_e vermehrten Außendruck: $P + P_e$. Man kann daher die Volumkontraktion der Lösung aus der TAIT-Gleichung ermitteln:

$$\Delta V_{\text{Lös.}} = C \cdot \log \frac{B' + P + P_e}{B' + P} \quad (6)$$

Den von der Kontraktion des Lösungsmittels herrührenden Anteil der Volumänderung pro Ionenpaar erhält man durch Differentiation nach der Anzahl N der gelösten Ionenpaare:

$$\Delta V = C \cdot \frac{1}{B' + P + P_e} \frac{\partial P_e}{\partial N} \cdot \log e \quad (7)$$

wobei die im Logarithmus stehende Größe e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet.

Differenziert man Gl.(7) nach P, nimmt P_e als unabhängig von P an und bezeichnet den so erhaltenen Ausdruck mit ΔK , so erhält man für den Quotienten

$$\left[\frac{\Delta V}{\Delta K} \right]_{\text{Tam.}} = - (B' + P + P_e) \quad (8)$$

Analog berechnet man aus dem BORNSchen Ausdruck Gl.(5):

$$\left[\frac{\Delta V}{\Delta K} \right]_{\text{Born}} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{1}{\epsilon} \right) \cdot \left[\frac{\partial^2}{\partial P^2} \left(\frac{1}{\epsilon} \right) \right]^{-1} \quad (9)$$

Für $N \rightarrow 0$ geht $P_e \rightarrow 0$. Gleichsetzen der Gln.(8) und (9) liefert dann:

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{1}{\epsilon} \right) \left[\frac{\partial^2}{\partial P^2} \left(\frac{1}{\epsilon} \right) \right]^{-1} = - (B' + P) \quad (10)$$

Hierin kommt das Modell nicht mehr vor. Durch Integration von Gl. (10) erhält man schließlich Gl.(1) mit der Bedingung (3). Die Funktion $A(T)$ bleibt dabei unbestimmt. O & B vermuten, daß analog wie bei der TAIT-Gleichung auch hier $A(T) \cdot \epsilon(P_0=1, T)$ eine für jede Flüssigkeit charakteristische temperaturunabhängige Konstante darstellt. Das würde bedeuten, daß man, wenn man ϵ bei Normaldruck für alle Temperaturen und B' aus Kompressionsmessungen für alle Temperaturen kennt, aus einer einzigen DK-Messung bei irgendeiner Temperatur und einem Druck $P \neq 1$ (Bar, Atm oder at wegen der für diese Effekte nur unbedeutenden Unterschiede) den Gesamtverlauf der DK in Abhängigkeit von T und P ermitteln kann. (Unter Kompression versteht man die Größe $(V_P - V_0)/V_0$, V_0 : Normaldruckvolumen)

Mit Hilfe des vorhandenen experimentellen Materials konnten O & B nachweisen, daß ihre Formel das Druckverhalten der DK von Flüssigkeiten sehr genau beschreibt (Abweichungen z.T. nur Bruchteile von 1 ‰). Dabei standen ihnen jedoch nur wenige B' -Werte aus Kompressionsdaten zur Verfügung. Daher mußten sie gróßtenteils sowohl A als auch B aus den experimentellen DK-Werten nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmen, so daß zwei Parameter zum Angleich an die Meßergebnisse dienten, wodurch natürlich eine bessere Darstellung als durch einen erzielt werden kann. Anhand einiger weniger Flüssigkeiten, bei denen das Druckverhalten der DK bei 2 oder mehreren Temperaturen gemessen worden war, stellten sie fest, daß $A(T) \cdot \epsilon(P_0=1, T)$, was wir von nun ab mit $A \cdot \epsilon_0$ bezeichnen wollen, sich nur wenig mit der Temperatur ändert. (Es handelt sich dabei hauptsächlich um die Meßergebnisse von DANFORTH (13). Bei diesen Daten sind allerdings nicht hinreichend viele Stellen aufgeführt, so daß sie für O & B kein zuverlässiges Beweismaterial abgaben.) O & B bildeten daher aus den $A \cdot \epsilon_0$ für eine Substanz aber verschiedene Temperaturen jeweils einen Mittelwert, errechneten mit diesem ein neues B und damit wieder DK-Werte. Es stellte sich heraus, daß die neuen B nur geringfügig von den anderen abweichen und daß die damit erhaltenen DK-Werte nur wenig schlechter mit den Meßwerten übereinstimmen als die zuerst ermittelten.

72. Die Kritik von HÜCKEL und GANSSAUGE

Die Darstellungen von O & B wurden von HÜCKEL und GANSSAUGE (von nun ab der Kürze wegen mit H & G bezeichnet) einer genauen Kritik unterworfen (18). H & G untersuchten, inwieweit die beiden Ansätze nach BORN und nach TAMMANN zulässig und gerechtfertigt sind. Sie gingen davon aus, daß bei einer bestimmten Temperatur T_0 die Gln. (1), (2) und (3) aus Abschn. 71 gelten, berechneten dann mit Hilfe der Elektrostatik und Thermodynamik die Volumkontraktion des Lösungsmittels beim Einbringen von Ionen und verglichen sie mit dem BORNschen Ausdruck. Ferner prüften sie die Berechtigung der Einführung des druckunabhängigen Zusatzdruckes P_0 . Von geringfügigen Korrektionsgliedern abgesehen, die sich bei dieser umfassenderen Betrachtung ergaben, konnten die Ansätze nach BORN und nach TAMMANN als zulässig bestätigt werden.

H & G heben hervor, daß Gl.(1) in Verbindung mit Gl.(3) bei einer bestimmten Temperatur T_0 zwar experimentell gut bestätigt sei, ebenso sei anzunehmen, daß Gl.(1) für alle in Frage kommenden Temperaturen gelte. Dagegen sei die Gültigkeit von Gl.(3) für alle Temperaturen nicht gesichert.

Besonders wenden sie sich gegen die Annahme der Temperaturkonstanz von $A\epsilon_0$, für die es keine theoretische Begründung gibt noch hinreichend viel experimentelles Material zur Verfügung steht. Sie weisen darauf hin, daß man eine geringe Änderung in A durch eine solche in B fast so kompensieren kann, daß für einen weiten Druckbereich der Ausdruck $A \cdot \log (B + P)/(B + P_0)$ gegen vorher nahezu unverändert bleibt. Es ist daher möglich, bei einer tatsächlich vorhandenen geringen Temperaturabhängigkeit der Größe $A\epsilon_0$ eine solche von B anzunehmen, daß sich mit einem T-unabhängigen $A\epsilon_0$ der Verlauf von $\epsilon(T, P)$ gut darstellen läßt.

Dieser letzte Einwand ist natürlich auch gegen die Annahme der Temperaturkonstanz von C/V_0 in der TAIT-Gleichung zu erheben.

Um zu zeigen, daß für unpolare Flüssigkeiten die Temperaturabhängigkeit von $A\epsilon_0$ nicht zu vernachlässigen ist, entwickeln H & G ein Modell der Flüssigkeit, das eine Verallgemeinerung desjenigen nach CLAUSIUS-MOSOTTI ist. Für das innere Feld f wird der Ansatz gemacht:

$$f = \mathcal{E} + \frac{4\pi}{3} s \cdot P \quad (1)$$

wobei $\mathcal{E}$ die makroskopische Feldstärke, P die Polarisation und s ein Zahlenfaktor sind. Im CLAUSIUS-MOSOTTI-Feld ist $s = 1$. Die Größe s des inneren Feldes wird im weiteren als druckunabhängig behandelt, ebenso ein verallgemeinerter LORENZ-LORENTZ-Ausdruck

$$\beta_s = \frac{\epsilon - 1}{3 + s(\epsilon - 1)} \frac{1}{s} \quad (2)$$

Man kommt dann mit Hilfe der TAIT-Gleichung für die Dichte ρ zu einer Beziehung, die, von einem geringen Korrektionsfaktor abgesehen, die Gestalt der O-&-B-Formel hat, und erhält durch Vergleich mit dieser einen Ausdruck für $A\epsilon_0$:

$$A(T) \cdot \epsilon(1, T) = \frac{\epsilon(1, T) C(T) \cdot \rho(1, T)}{3} \left(\frac{3}{\epsilon(1, T) - 1} + s \right) \left(1 - \frac{1}{\epsilon(1, T)} \right)^2 \quad (3)$$

$C(T)$ ist dabei die eine Konstante der TAIT-Gleichung.

Wenn man s nun noch als von der Temperatur unabhängig ansieht, stellt man fest, daß $\frac{d}{dt} \ln(A\epsilon_0)$ in der gleichen Größenordnung wie $\frac{d}{dt} \ln \epsilon_0$ selbst liegt.

Nach unserer Auffassung stellt die Annahme der Druck- und Tempera-

turunabhängigkeit, von s eine etwas fragwürdige Voraussetzung dar. Druck und Temperatur würden demzufolge außer über die Packungsdichte der induzierten Dipole, die in ρ eingeht, keinen Einfluß auf das innere Feld nehmen. Ein ähnliches Modell wie H & G hat nämlich DANFORTH (13) entwickelt, um die Abnahme der Molekularpolarisation von Flüssigkeiten unter steigendem Druck zu erklären. Dabei erhält er für die Molekularpolarisation den Ausdruck:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi L \alpha}{3 + (1 - s) 4\pi L \alpha \cdot \rho / M} \quad (4)$$

(L : LOSCHMIDTsche Zahl, M : Molekulargewicht, α : Polarisierbarkeit des Moleküls) und schließt, daß man die Abnahme mit wachsendem Druck sowohl durch eine Inkonstanz der Polarisierbarkeit α als auch des Feldfaktors s erklären kann, wobei nach DANFORTH die Änderung des Feldfaktors als logischer erscheint. (Für die polaren Flüssigkeiten kann DANFORTH das funktionale Verhalten noch genauer diskutieren.) Ferner ist auch der verallgemeinerte LORENZ-LORENTZ-Ausdruck Gl.(2) nicht völlig druckunabhängig.

Das Modell von H & G zeigt zwar die Fragwürdigkeit der O-&-B-Annahme bezüglich der Temperaturkonstanz von $A \cdot \epsilon_0$ auf. Es kann jedoch damit kein schlüssiger Beweis für die Temperaturabhängigkeit von $A \cdot \epsilon_0$ erbracht werden, da einige Voraussetzungen anzufechten sind.

Eine Verminderung der Unklarheiten, die hinsichtlich der Formel und der Annahmen von O & B bestehen, läßt sich nur durch Vermehren des experimentellen Materials, das zur Prüfung herangezogen werden kann, erzielen.

8. Die Darstellung der Meßwerte durch die Formel von OWEN und BRINKLEY

81. Die Bestimmung der Größen A(T) und B(T)

Zu unseren Meßwerten der DK einer Anzahl Flüssigkeiten bei hohen Drucken und verschiedenen Temperaturen ermittelten wir nach den Methoden der Ausgleichsrechnung die Größen A(T) und B(T) der Formel von O & B, und zwar berechneten wir 3 Reihen von Werten:

- I. Um eine möglichst gute analytische Darstellung für unsere Meßergebnisse zu erhalten, sahen wir sowohl A als auch B als freie Parameter an und bestimmten sie so, daß die Summe der Quadrate der Abweichungen der berechneten Daten von den Meßergebnissen minimal wird.
- II. Wir entnahmen der Literatur die aus Kompressionsmessungen berechneten Größen B' für die TAIT-Gleichung, setzten sie in die Formel von O & B ein und ermittelten nur A nach der Methode der kleinsten Quadrate.
- III. Mit den nach Methode II berechneten Größen A bildeten wir die Produkte $A\epsilon_o$, bestimmten aus den Werten für dieselbe Substanz aber verschiedene Temperaturen den Mittelwert und setzten diesen für eine Substanz konstanten Wert $\overline{A\epsilon_o}$ in die O-&-B-Formel ein. Nach der Ausgleichsrechnung rechneten wir B aus und verglichen es mit den Literaturdaten B'.

Der Gang der Rechnung ist folgender:

- I. Da keine Möglichkeit besteht, die bei der Methode der kleinsten Quadrate in diesem Fall entstehenden endgültigen Gleichungen nach A und B aufzulösen, müssen wir ein Näherungsverfahren anwenden. Zunächst bestimmen wir dazu ein Paar Näherungswerte $\tilde{A}, \tilde{B}$. Dazu gehen wir davon aus, daß gilt:

$$\frac{\frac{1}{\epsilon_o} - \frac{1}{\epsilon(P_2)}}{\frac{1}{\epsilon_o} - \frac{1}{\epsilon(P_1)}} = \frac{\log(P_2 + B) - \log(1 + B)}{\log(P_1 + B) - \log(1 + B)} \quad (1)$$

Wir nehmen zwei feste Druckwerte P_1 und P_2 an und stellen die rechte Seite als Funktion von B graphisch dar. Indem wir für jede Substanz und jede Temperatur den Ausdruck auf der linken Seite berechnen, können wir $\tilde{B}$ anhand der Kurve ablesen. Damit ermittelt man nun zusammen mit P_1 oder P_2 aus der Formel von O & B den Näherungswert $\tilde{A}$.

Die exakten Größen A und B sollen sich von den Näherungswerten nur durch eine kleine Korrektur a bzw. b unterscheiden:

$$A = \tilde{A} + a \quad (2)$$

$$B = \tilde{B} + b \quad (3)$$

Sehen wir a und b als so klein an, daß wir Glieder höherer als 1. Ordnung vernachlässigen können, so erhalten wir für die Abweichung v_i des i. Meßwertes vom analytisch berechneten, wenn wir den Logarithmus der O-&-B-Formel nach a und b in eine TAYLOR-Reihe entwickeln:

$$v_i = \frac{1}{E_0} - \frac{1}{E(P_i)} - \tilde{A} \log \frac{\tilde{B} + P_i}{\tilde{B} + 1} - a \log \frac{\tilde{B} + P_i}{\tilde{B} + 1} - b \left(\frac{\tilde{A} \cdot \log e}{\tilde{B} + P_i} - \frac{\tilde{A} \cdot \log e}{\tilde{B} + 1} \right) \quad i = 1, \dots, n \quad (4)$$

n ist dabei die Anzahl der Meßpunkte.

Gl.(4) schreiben wir mit entsprechenden Abkürzungen in der Form:

$$v_i = U_i - aV_i - bW_i \quad i = 1, \dots, n \quad (5)$$

Quadrieren, Summieren und Minimieren - vgl. etwa (73) - führt zu einem System von 2 linearen Gleichungen, durch deren Auflösung man a und b erhält:

$$a = \frac{\begin{vmatrix} \sum U_i V_i & \sum V_i W_i \\ \sum U_i W_i & \sum W_i^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \sum V_i^2 & \sum V_i W_i \\ \sum V_i W_i & \sum W_i^2 \end{vmatrix}} \quad (6)$$

$$b = \frac{\begin{vmatrix} \sum V_i^2 & \sum U_i V_i \\ \sum V_i W_i & \sum U_i W_i \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \sum V_i^2 & \sum V_i W_i \\ \sum V_i W_i & \sum W_i^2 \end{vmatrix}} \quad (7)$$

Indem man $(\tilde{A} + a; \tilde{B} + b)$ als neuen Näherungspunkt betrachtet, kann man das Verfahren wiederholen. Auf diese Weise kommt man beliebig genau an das gesuchte Wertepaar heran. Im allgemeinen sind die graphisch ermittelten Näherungswerte so gut, daß eine einmalige Berechnung von a und b ausreicht.

Man kann nun diese Beziehungen sogleich zu einer Abschätzung des Fehlers in A und B heranziehen, wenn die Meßergebnisse um

einen gewissen Betrag falsch sind: $1/\varepsilon(P_i)$ soll um Δ_i von dem richtigen Wert abweichen. Dann bedeutet das, daß die exakten A und B um ΔA und ΔB von den berechneten entfernt liegen. Wir setzen voraus, daß die berechneten Größen A und B genau die Summe der Quadrate der Abweichung der gemessenen Werte von den O- & B-Daten zu einem Minimum machen. Der Meßwert tritt nur in der Größe U_i auf. Also ermittelt man ΔA und ΔB zu:

$$\Delta A = \frac{1}{N} \cdot \begin{vmatrix} \sum (U_i + \Delta_i) v_i & \sum v_i w_i \\ \sum (U_i + \Delta_i) w_i & \sum w_i^2 \end{vmatrix} = 0 + \frac{1}{N} \cdot \begin{vmatrix} \sum \Delta_i v_i & \sum v_i w_i \\ \sum \Delta_i w_i & \sum w_i^2 \end{vmatrix} \quad (8)$$

$$\Delta B = \frac{1}{N} \cdot \begin{vmatrix} \sum v_i^2 & \sum (U_i + \Delta_i) v_i \\ \sum v_i w_i & \sum (U_i + \Delta_i) w_i \end{vmatrix} = 0 + \frac{1}{N} \cdot \begin{vmatrix} \sum v_i^2 & \sum \Delta_i v_i \\ \sum v_i w_i & \sum \Delta_i w_i \end{vmatrix} \quad (9)$$

Hierin bedeutet N den Nenner der Gln. (6) und (7).

Für den Spezialfall, daß alle Δ_i gleich sind

$$\Delta_i = \Delta \quad i = 1, \dots, n \quad (10)$$

erhält man:

$$\Delta A = \Delta \cdot \frac{1}{N} \cdot \begin{vmatrix} \sum v_i & \sum v_i w_i \\ \sum w_i & \sum w_i^2 \end{vmatrix} \quad (11)$$

$$\Delta B = \Delta \cdot \frac{1}{N} \cdot \begin{vmatrix} \sum v_i^2 & \sum v_i \\ \sum v_i w_i & \sum w_i \end{vmatrix} \quad (12)$$

Diese Beziehungen gelten, da sie aus den Gln. (6) und (7) hergeleitet sind, natürlich nur für hinreichend kleine Δ_i bzw. Δ .

- II. Wenn die $B = B'$ aus der Literatur vorgegeben sind, braucht man nur A zu berechnen. Dazu ist kein Näherungsverfahren notwendig. Indem man die Abweichungen der Meßwerte von den analytischen Daten bildet, diese quadriert, aufsummiert und die Summe minimisiert, gelangt man für A zu dem Ausdruck:

$$A = \frac{\sum_i \left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon(P_i)} \right) \cdot \log \frac{B + P_i}{B + 1}}{\sum_i \left(\log \frac{B + P_i}{B + 1} \right)^2} \quad (13)$$

- III. Bei bekanntem A und zu ermittelndem B muß man dagegen wieder von einem Näherungswert $\tilde{B}$ für B ausgehen. In analoger Weise wie bei Verfahren I erhält man die Verbesserung b des Näherungswertes. Man berechnet sie zu

$$b = \frac{\sum_i U_i W_i}{\sum_i W_i^2} \quad (14)$$

Die Bedeutung der Größen U_i und W_i geht wieder aus den Gln. (4) und (5) hervor.

82. Ergebnisse

In den folgenden Tabellen 27 - 47 sind die Resultate unserer Rechnungen zusammengestellt. Der Übersicht halber haben wir den Mittelwert $\bar{\epsilon}$ aus den Meßergebnissen für die DK und dann nur die Abweichungen der nach den oben beschriebenen Verfahren berechneten O-&-B-Daten von diesem Wert $\bar{\epsilon} - \epsilon_{O\&B}$ aufgeführt. Dabei hielten wir uns in der Spaltenfolge, von den zwei Ausnahmen Benzylalkohol und Aceton abgesehen, an die in Abschn. 81 verwendete Reihenfolge. Für Benzylalkohol gibt es in der Literatur weder B' -Werte für die TAIT-Gleichung noch ausreichende Kompressionsdaten, um B' zu berechnen. Daher führten wir mit den nach Verfahren I ermittelten A-Werten bei Benzylalkohol das Verfahren III durch. Bei Aceton wendeten wir, wie wir später begründen werden, das Verfahren III sowohl mit den nach I als auch nach II berechneten Resultaten für A an.

Um einen ungefähren Begriff davon zu bekommen, wie stark sich der Einfluß von Meßfehlern auf A und B auswirkt, benutzten wir für die nach Verfahren I erhaltenen A und B die Gln. (11) und (12) von Abschnitt 81. Wir nahmen an, daß die Meßergebnisse alle um den gleichen Betrag falsch sind, und zwar bei n-Hexan, Benzol, Tetra und Chlorbenzol um 1 °/oo und bei Benzylalkohol, Aceton und Nitrobenzol um 2 °/oo des beim höchsten Druck gemessenen Wertes. Dabei müssen wir jedoch berücksichtigen, daß Δ nicht mehr als hinreichend klein anzusehen ist, so daß diese Werte nur eine größenordnungsmäßige Angabe darstellen.

Zu den der Literatur entnommenen B' ist anzuführen, daß diese für eine Anzahl Temperaturen aus Kompressionsmessungen vorlagen und daß dann zur Interpolation eine Parabel 2. Grades, deren Konstanten nach dem Prinzip der kleinsten Quadrate angepaßt worden waren, durch diese direkt bestimmten Werte gelegt wurde. Meist war die Funktion von den Autoren schon angegeben. Bei den von uns benutzten Daten für Aceton lagen nur B' -Werte für zwei Temperaturen vor, so daß in diesem Falle eine lineare Interpolation vorgenommen werden mußte.

Tabelle 27 : O-&-B-Werte für n-Hexan für 20,0°C, $\epsilon_0 = 1,8887$

	I	II	III
$A \cdot 10^2$:	6,927	7,112	7,125
$A \cdot \epsilon_0$:	0,1308	0,1343	0,1346
B (at):	598	624,2 (74)	625,5
$\Delta A \cdot 10^2$:	0,30		
ΔB :	59		

Druck (at)	ϵ	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^4$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^4$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^4$
100	1,9062	9	11	11
200	1,9205	5	9	8
300	1,9337	5	9	9
400	1,9454	3	7	7
600	1,9660	- 2	2	2
800	1,9842	- 1	2	2
1000	2,0002	0	1	0
1200	2,0144	- 1	- 1	- 2
1400	2,0273	- 2	- 4	- 4
1600	2,0393	- 1	- 4	- 5
1800	2,0504	1	- 4	- 5

Tabelle 28 : O-&-B-Werte für n-Hexan für 35,0°C, $\epsilon_0 = 1,8658$

	I	II	III
$A \cdot 10^2$:	6,926	7,237	7,213
$A \cdot \epsilon_0$:	0,1292	0,1350	0,1346
B (at):	509	548,3 (74)	544,5
$\Delta A \cdot 10^2$:	0,25		
ΔB :	44		

Druck (at)	ϵ	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^4$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^4$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^4$
100	1,8856	10	15	14
200	1,9014	5	11	11
300	1,9158	4	12	11
400	1,9281	- 2	6	5

600	1,9501	- 7	0	- 1
800	1,9695	- 5	0	- 1
1000	1,9870	2	5	4
1200	2,0018	2	1	0
1400	2,0152	1	- 2	- 3
1600	2,0274	1	- 6	- 6
1800	2,0388	2	- 8	- 8

Tabelle 29 : O-&-B-Werte für n-Hexan für 50,0°C, $\epsilon_0 = 1,8410$

	I	II	III
$A \cdot 10^2 :$	7,083	7,299	7,310
$A \cdot \epsilon_0 :$	0,1304	0,1344	0,1346
B (at):	455	479,8 (74)	480,6
$\Delta A \cdot 10^2 :$	0,21		
$\Delta B :$	35		

Druck (at)	ϵ	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^4$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^4$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^4$
100	1,8626	9	13	12
200	1,8804	9	14	14
300	1,8957	6	12	12
400	1,9089	- 1	6	6
600	1,9320	- 8	- 3	- 3
800	1,9522	- 8	- 4	- 4
1000	1,9700	- 5	- 3	- 4
1200	1,9859	- 1	- 1	- 2
1400	1,9999	0	- 3	- 4
1600	2,0129	3	- 2	- 3
1800	2,0248	6	- 1	- 3

Tabelle 30 : O-&-B-Werte für Benzol für 20,0°C, $\epsilon_0 = 2,2832$

	I	II	III
$A \cdot 10^2 :$	5,958	7,089	6,921
$A \cdot \epsilon_0 :$	0,1360	0,1619	0,1580
B (at):	831	1027 (75)	997,0

$\Delta A \cdot 10^2 :$	1,64
$\Delta B :$	319

Druck (at)	ε	$(\varepsilon - \varepsilon_{O\&B})10^4$	$(\varepsilon - \varepsilon_{O\&B})10^4$	$(\varepsilon - \varepsilon_{O\&B})10^4$
100	2,2985	0	4	4
200	2,3125	0	6	5
300	2,3257	3	8	7
400	2,3371	- 2	1	- 1
500	2,3479	- 5	- 6	- 6
600	2,3591	3	- 3	- 2

Tabelle 31 : O-&-B-Werte für Benzol für 35,0°C, $\varepsilon_0 = 2,2533$

	I	II	III
$A \cdot 10^2 :$	6,458	6,949	7,013
$A \cdot \varepsilon_0 :$	0,1455	0,1566	0,1580
$B \text{ (at)} :$	826	915,6 (75)	926,7
$\Delta A \cdot 10^2 :$	0,63		
$\Delta B :$	139		

Druck (at)	ε	$(\varepsilon - \varepsilon_{O\&B})10^4$	$(\varepsilon - \varepsilon_{O\&B})10^4$	$(\varepsilon - \varepsilon_{O\&B})10^4$
100	2,2701	6	9	9
200	2,2849	5	10	11
300	2,2984	3	9	10
400	2,3107	- 1	5	6
600	2,3330	- 7	- 1	- 1
800	2,3536	- 3	- 1	- 1
1000	2,3720	- 1	- 3	- 4
1100	2,3809	4	- 1	- 2
1200	2,3887	1	- 5	- 7

Tabelle 32 : O-&-B-Werte für Benzol für 50,0°C, $\epsilon_0 = 2,2229$

	I	II	III
$A \cdot 10^2$:	6,886	7,003	7,109
$A \cdot \epsilon_0$:	0,1531	0,1557	0,1580
B (at):	791	811,3 (75)	829,5
$\Delta A \cdot 10^2$:	0,36		
ΔB :	86		

Druck (at)	ϵ	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^4$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^4$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^4$
100	2,2412	7	9	10
200	2,2567	1	4	6
300	2,2715	2	5	7
400	2,2846	- 3	0	2
600	2,3087	- 7	- 4	- 2
800	2,3309	- 1	1	2
1000	2,3515	6	7	7
1200	2,3682	2	2	1
1400	2,3841	- 1	- 3	- 4
1600	2,3992	0	- 2	- 5
1800	2,4130	- 1	- 4	- 8

Tabelle 33 : O-&-B-Werte für Tetra für 20,0°C, $\epsilon_0 = 2,2375$

	I	II	III
$A \cdot 10^2$:	6,662	7,138	7,075
$A \cdot \epsilon_0$:	0,1491	0,1597	0,1583
B (at):	835	919,2 (76)	907,4
$\Delta A \cdot 10^2$:	0,63		
ΔB :	139		

Druck (at)	ϵ	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^4$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^4$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^4$
100	2,2541	3	7	7
200	2,2689	0	7	6
300	2,2828	1	8	7
400	2,2956	1	8	7

600	2,3185	- 1	4	4
800	2,3386	- 5	- 3	- 3
1000	2,3573	- 1	- 4	- 4
1100	2,3660	0	- 5	- 4
1200	2,3746	4	- 2	- 2

Tabelle 34 : O- ϵ -B-Werte für Tetra für 35,0°C, $\epsilon_0 = 2,2080$

		I	II	III
$A \cdot 10^2$:		7,289	7,164	7,170
$A \cdot \epsilon_0$:		0,1609	0,1582	0,1583
B (at) :		839	816,4 (76)	817,6
$\Delta A \cdot 10^2$:		0,40		
ΔB :		92		
Druck (at)	ϵ	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^4$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^4$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^4$
100	2,2255	2	0	0
200	2,2415	2	0	0
300	2,2565	5	2	2
400	2,2698	2	- 1	- 2
600	2,2939	- 4	- 7	- 8
800	2,3160	- 2	- 5	- 5
1000	2,3361	2	0	0
1200	2,3538	- 1	- 2	- 2
1400	2,3704	- 1	- 1	- 1
1600	2,3860	3	4	3
1800	2,4002	2	4	4

Tabelle 35 : O- ϵ -B-Werte für Tetra für 50,0°C, $\epsilon_0 = 2,1773$

	I	II	III
$A \cdot 10^2$:	7,370	7,211	7,271
$A \cdot \epsilon_0$:	0,1605	0,1570	0,1583
B (at) :	747	721,5 (76)	731,1
$\Delta A \cdot 10^2$:	0,34		
ΔB :	71		

Druck (at)	ϵ	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^4$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^4$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^4$
100	2,1972	8	7	7
200	2,2143	6	2	3
300	2,2305	9	6	5
400	2,2444	2	- 2	- 2
600	2,2695	- 9	-13	-14
800	2,2928	- 7	- 9	-12
1000	2,3141	0	- 2	- 6
1200	2,3325	- 4	- 4	- 8
1400	2,3496	- 4	- 3	- 9
1600	2,3661	2	5	- 1
1800	2,3814	8	12	4

Tabelle 36 : O-&-B-Werte für Chlorbenzol für 20,0°C, $\epsilon_0 = 5,6895$

	I	II	III
$A \cdot 10^2 :$	3,837	4,076	4,060
$A \cdot \epsilon_0 :$	0,2183	0,2319	0,2310
$B \text{ (at)} :$	1208	1314 (70)	1306
$\Delta A \cdot 10^2 :$	0,26		
$\Delta B :$	139		

Druck (at)	ϵ	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^4$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^4$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^4$
100	5,7323	0	10	7
200	5,7729	0	16	12
300	5,8111	0	15	15
400	5,8473	- 3	17	14
600	5,9154	0	24	21
800	5,9771	- 2	20	16
1000	6,0344	0	12	12
1200	6,0877	5	9	5
1400	6,1370	0	- 6	- 6
1600	6,1837	0	-17	-17
1800	6,2280	0	-25	-25

Tabelle 37 : O-&-B-Werte für Chlorbenzol für 35,0°C, $\epsilon_0 = 5,4372$

	I	II	III
$A \cdot 10^2$:	3,836	4,234	4,249
$A \cdot \epsilon_0$:	0,2086	0,2302	0,2310
B (at):	1038	1195 (70)	1199
$\Delta A \cdot 10^2$:	0,22		
ΔB :	107		

Druck (at)	ϵ	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^4$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^4$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^4$
100	5,4838	13	31	31
200	5,5254	5	33	33
300	5,5651	3	40	40
400	5,6019	- 3	34	37
600	5,6705	- 4	32	32
800	5,7332	- 1	29	29
1000	5,7904	0	20	17
1200	5,8432	- 3	4	0
1400	5,8924	0	-10	-17
1600	5,9388	6	-26	-33
1800	5,9816	0	-50	-57

Tabelle 38 : O-&-B-Werte für Chlorbenzol für 50,0°C, $\epsilon_0 = 5,1987$

	I	II	III
$A \cdot 10^2$:	4,047	4,441	4,443
$A \cdot \epsilon_0$:	0,2104	0,2309	0,2310
B (at):	945	1083 (70)	1083
$\Delta A \cdot 10^2$:	0,19		
ΔB :	85		

Druck (at)	ϵ	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^4$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^4$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^4$
100	5,2482	19	35	35
200	5,2916	9	37	37
300	5,3335	10	47	47

400	5,3714	3	43	40
600	5,4415	-10	29	29
800	5,5056	-10	23	20
1000	5,5639	-12	9	6
1200	5,6186	- 3	3	3
1400	5,6680	- 6	-19	-22
1600	5,7156	3	-26	-29
1800	5,7600	10	-40	-44

Tabelle 39 : O-&-B-Werte für Benzylalkohol für 20,0°C, $\epsilon_0 = 13,740$

		I	III
$A \cdot 10^2 :$		2,158	2,011
$A \cdot \epsilon_0 :$		0,2965	0,2763
$B \text{ (at)} :$		1876	1712
$\Delta A \cdot 10^2 :$		0,40	
$\Delta B :$		542	
Druck (at)	ϵ	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^3$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^3$
100	13,827	- 4	- 6
200	13,918	- 2	- 6
300	14,007	0	- 3
400	14,093	3	- 1
600	14,249	1	- 4
800	14,398	1	- 3
1000	14,539	0	- 2
1200	14,672	- 1	- 2
1400	14,799	- 2	- 1
1600	14,923	- 1	3
1800	15,044	2	9

Tabelle 40 : O-&-B-Werte für Benzylalkohol für 35,0°C, $\epsilon_0 = 12,309$

		I	III
$A \cdot 10^2$:		2,271	2,244
$A \cdot \epsilon_0$:		0,2795	0,2763
B (at) :		1545	1521
$\Delta A \cdot 10^2$:		0,34	
ΔB :		370	
Druck (at)	ϵ	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^3$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^3$
100	12,405	2	2
200	12,496	3	3
300	12,582	3	2
400	12,664	2	1
600	12,818	- 1	- 2
800	12,963	- 2	- 3
1000	13,100	- 2	- 3
1200	13,228	- 3	- 3
1400	13,350	- 4	- 3
1600	13,472	2	2
1800	13,586	4	6

Tabelle 41 : O-&-B-Werte für Benzylalkohol für 50,0°C, $\epsilon_0 = 11,036$

		I	III
$A \cdot 10^2$:		2,290	2,503
$A \cdot \epsilon_0$:		0,2527	0,2763
B (at) :		1184	1338
$\Delta A \cdot 10^2$:		0,26	
ΔB :		226	
Druck (at)	ϵ	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^3$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^3$
100	11,148	14	17
200	11,238	11	15
300	11,323	8	14
400	11,402	3	10

600	11,552	- 3	4
800	11,691	- 7	- 1
1000	11,822	- 8	- 5
1200	11,948	- 5	- 5
1400	12,065	- 4	- 7
1600	12,180	2	- 5
1800	12,292	11	0

Tabelle 42 : O-&-B-Werte für Aceton für 20,0°C, $\epsilon_0 = 21,235$

	I	III	II	III
$A \cdot 10^2$:	1,123	1,143	1,359	1,367
$A \cdot \epsilon_0$:	0,2385	0,2427	0,2885	0,2902
B (at):	665	683,9	894,8 (77)	899,7
$\Delta A \cdot 10^2$:	0,058			
ΔB :	74			

Druck (at) ϵ $(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^3$ $(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^3$ $(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^3$ $(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^3$

100	21,553	9	11	36	35
200	21,827	1	5	44	43
300	22,087	4	9	56	55
400	22,320	0	5	57	56
600	22,742	- 4	0	51	48
800	23,117	- 5	- 2	37	35
1000	23,460	- 1	1	25	20
1200	23,769	- 1	- 1	4	- 1
1400	24,053	0	- 4	-20	-27
1600	24,318	0	- 5	-44	-52
1800	24,567	3	- 5	-68	-78

Tabelle 43 : O-&-B-Werte für Aceton für 35,0°C, $\epsilon_0 = 19,748$

	I	III	II	III
$A \cdot 10^2$:	1,261	1,229	1,473	1,469
$A \cdot \epsilon_0$:	0,2490	0,2427	0,2908	0,2902
B (at):	609	583,5	779,4 (77)	774,8

$$\begin{aligned}\Delta A \cdot 10^2 &: 0,054 \\ \Delta B &: 58\end{aligned}$$

Druck (at)	ϵ	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^3$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^3$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^3$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^3$
100	20,077	3	- 2	26	25
200	20,371	1	- 6	39	38
300	20,641	2	- 6	50	46
400	20,886	1	- 8	52	48
600	21,322	- 4	-14	44	39
800	21,712	- 2	- 9	34	28
1000	22,067	4	0	25	19
1200	22,382	3	2	4	- 2
1400	22,668	- 3	0	-23	-29
1600	22,942	1	7	-42	-48
1800	23,198	5	15	-62	-68

Tabelle 44 : O-&-B-Werte für Aceton für 50,0°C, $\epsilon_0 = 18,340$

	I	III	II	III
$A \cdot 10^2$:	1,312	1,323	1,588	1,582
$A \cdot \epsilon_0$:	0,2406	0,2427	0,2912	0,2902
B (at) :	482	489,3	664,0 (77)	657,5
$\Delta A \cdot 10^2$:	0,044			
ΔB :	40			

Druck (at)	ϵ	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^3$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^3$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^3$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^3$
100	18,726	21	24	58	57
200	19,033	7	10	65	62
300	19,314	2	6	70	67
400	19,569	- 3	1	71	66
600	20,021	- 7	- 3	60	55
800	20,414	-10	- 6	41	35
1000	20,767	- 7	- 5	21	14
1200	21,087	- 3	- 2	- 2	- 9
1400	21,372	- 6	- 7	-34	-41
1600	21,645	0	- 1	-57	-64
1800	21,904	12	9	-76	-84

Tabelle 45 : O-&-B-Werte für Nitrobenzol für 20,0°C, $\epsilon_0 = 35,720$

	I	II	III
$A \cdot 10^2$:	0,9797	0,9683	0,9564
$A \cdot \epsilon_0$:	0,3499	0,3459	0,3416
B (at) :	1977	1951 (70)	1924
$\Delta A \cdot 10^2$:	0,72		
ΔB :	1782		

Druck (at)	ϵ	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^3$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^3$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^3$
100	35,980	- 8	- 8	- 8
200	36,244	- 6	- 5	- 6
300	36,505	2	3	2
400	36,752	5	5	5
500	36,984	- 1	- 1	- 1
600	37,219	1	3	1
700	37,439	- 3	- 3	- 3

Tabelle 46 : O-&-B-Werte für Nitrobenzol für 35,0°C, $\epsilon_0 = 33,052$

	I	II	III
$A \cdot 10^2$:	0,8419	1,027	1,034
$A \cdot \epsilon_0$:	0,2783	0,3396	0,3416
B (at) :	1398	1805 (70)	1817
$\Delta A \cdot 10^2$:	0,16		
ΔB :	392		

Druck (at)	ϵ	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^3$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^3$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B})10^3$
100	33,342	14	28	28
200	33,600	7	31	31
300	33,850	6	33	34
400	34,084	- 3	29	29
600	34,532	- 8	22	21
800	34,955	- 6	14	14
1000	35,352	- 2	5	3

1200	35,727	3	- 9	-12
1300	35,907	6	-16	-19
1400	36,075	1	-31	-35

Tabelle 47 : O-&-B-Werte für Nitrobenzol für 50,0°C, $\epsilon_0 = 30,596$

	I	II	III
$A \cdot 10^2 :$	0,8857	1,109	1,117
$A \cdot \epsilon_0 :$	0,2710	0,3394	0,3416
$B \text{ (at)} :$	1227	1666 (70)	1678
$4A \cdot 10^2 :$	0,092		
$\Delta B :$	226		

Druck (at)	ϵ	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^3$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^3$	$(\epsilon - \epsilon_{O\&B}) 10^3$
100	30,903	25	45	45
200	31,155	9	41	42
300	31,410	9	51	52
400	31,645	1	49	50
600	32,090	- 7	43	44
800	32,504	-10	33	33
1000	32,895	- 6	23	23
1200	33,260	- 3	8	5
1400	33,599	- 4	-17	-20
1600	33,928	3	-35	-39
1800	34,240	10	-56	-62

83. Diskussion

831. Die Größen $A(T)$ und $B(T)$ als freie Parameter

Die Formel von O & B gestattet bei zwei freien Parametern durchweg eine sehr genaue Darstellung der Meßergebnisse. Die Abweichungen betragen meist nur wenige Zehntel Promille, bei den unpolaren Stoffen und dem schwächer polaren Chlorbenzol liegen die maximalen bei 0,5 ‰, bei den stärker polaren bei 1 ‰. Es dürfte kein Zweifel bestehen, daß die Druckabhängigkeit der DK von Flüssigkeiten bei den in Frage kommenden Temperaturen und in dem untersuchten Druckbereich durch die O-&-B-Gleichung äußerst genau wiedergegeben wird. Wir können daher diese Beziehung mit den nach Verfahren I ausgerechneten Größen A und B als analytische Darstellung unserer Meßwerte ansehen.

832. Die Größe $B'(T)$ aus der TAIT-Gleichung

Die aus Kompressionsdaten stammenden B' weichen z.T. erheblich von den nach Verfahren I berechneten B ab. Fast alle liegen sie in ihrer Größe über diesen. Die Übereinstimmung der berechneten DK-Werte mit den gemessenen ist daher ein wenig schlechter. Trotzdem ist, wenn wir von Aceton absehen, eine sehr genaue Wiedergabe des experimentellen Materials möglich. Bei den unpolaren Flüssigkeiten und dem niederpolareren Chlorbenzol liegen die Abweichungen unterhalb 1 ‰ - meist sind es nur Bruchteile davon -, bei Nitrobenzol beträgt das Maximum etwa 1,6 ‰. Wir bewegen uns also stets innerhalb der Fehlergrenze.

Bei Aceton dagegen finden wir relativ große Differenzen vor, und zwar liegt das Maximum bei etwa 4 ‰. Den hier benutzten B' -Werten können wir jedoch nicht die gleiche Sicherheit wie den übrigen beimessen. Sie wurden von CARL (77) aus Kompressionsdaten berechnet, die 1893 AMAGAT (78) publiziert hatte. Bei ihnen dürfte daher nicht die Meßrichtigkeit von modernen Werten zu erwarten sein. Hinzu kommt, daß nur Daten für zwei Temperaturen vorliegen, so daß die Funktion $B'(T)$ durch eine Gerade angenähert werden muß. Da CARL (77) mit den nach der Ausgleichsmethode berechneten Werten noch gewisse Manipulationen vorgenommen hatte, ermittelten wir einmal B' direkt mit den Angaben von AMAGAT nach dem Verfahren I, gelangten dabei aber nur zu unwesentlich anderen Ergebnissen. Neben AMAGAT

hat BRIDGMAN (79) die Kompression von Aceton gemessen, und zwar bis 12000 at (AMAGAT nur bis 3000 Atm). Seine Werte sind sehr ungenau, besonders für den uns interessierenden Bereich der niedrigen Drucke. Bei der Berechnung von B' kann man daher die Angaben für die niedrigen Drucke nur unter Vorbehalten verwenden. Infolgedessen sind die nach BRIDGMAN ermittelten B' für unsere Zwecke noch weniger brauchbar als die von AMAGAT. Zur Demonstration der unterschiedlichen Größe von B' sind in Tab.48 die Acetondaten für 20°C zusammengestellt, die sich nach CARL (77) aus den Kompressionsmessungen der beiden Autoren ergeben, sowie ein Wert, den wir nach einigen Angaben von RICHARDS und SHIPLEY (80) berechnen konnten:

Tabelle 48 : Verschiedene Werte B' für Aceton von 20,0°C

Autor:	AMAGAT(78)	BRIDGMAN(79)	RICHARDS u.SHIPLEY(80)
$B' \text{ (at):}$	894,8	979,5	767

Von den nur der Vollständigkeit halber mitaufgeführten unter Verwendung der Kompressionsdaten von AMAGAT berechneten O- Δ -B-Werten für Aceton wollen wir deshalb im wesentlichen bei den folgenden Diskussionen absehen. Wir haben daher noch zusätzlich mit den nach Verfahren I erhaltenen A-Werten das Verfahren III durchgeführt. Obwohl die B' z.T. von den B weiter entfernt liegen, als die ΔB angeben, stellen sie das experimentelle Material unerwartet gut dar. Die Abweichungen sind meist weit geringer als die angenommenen Δ . Dazu ist hervorzuheben, daß unsere Abschätzungen (8),(9) bzw. (11), (12) aus Abschn.81 nur für genügend kleine Δ_1 den Einfluß von Fehlern auf A und B und umgekehrt die Abweichungen Δ_1 bei Variation von A und B hinreichend genau wiedergeben. Die Forderung der Kleinheit ist durchweg nicht erfüllt, so daß den Angaben ΔA und ΔB nur eine größenordnungsmäßige Bedeutung beizumessen ist. Eine größere Änderung ΔB bedingt noch nicht eine Abweichung der reziproken berechneten von den gemessenen DK-Werten um den Betrag Δ , da gleichzeitig die Größe A noch geeignet (um einen größeren Betrag) verändert werden kann.

Hieraus wird deutlich, daß ein relativ breites Spektrum von A und B die Meßergebnisse gut darstellt. Das kommt daher, daß man auch eine größere Änderung in B durch eine gleichsinnige in A nahezu so kompensieren kann, daß die Funktionswerte für einen weiten Druck-

bereich nur geringfügig variiert werden. Dadurch wird eine befriedigende Entscheidung hinsichtlich des Betrags der Größen A und B in der Formel von O & B sehr erschwert. Als besonders ausgeprägtes Beispiel sei Nitrobenzol von $20,0^{\circ}\text{C}$ angeführt: Wir berechneten einmal die Funktionswerte ε mit dem fest vorgegebenen $B = 1560 \text{ at}$, das etwa in gleicher Entfernung vom 35° -Wert wie dieser vom 50° -Wert (Verfahren I) liegt, nachdem wir A nach Verfahren III bestimmt hatten. Es zeigte sich, daß die größte Abweichung von den Meßergebnissen nur bei etwa $0,5 \text{ }^{\circ}/_{\text{oo}}$ liegt. Bei den übrigen Stoffen und Temperaturen (Benzol von 20° ausgenommen) ist das Verhalten wegen des breiteren Druckbereichs nicht so extrem, denn das A- und B-Band, das die Meßdaten befriedigend darstellt, ist naturgemäß desto breiter, je geringer die Breite des Druckbereichs ist, für den DK-Meßwerte vorliegen.

Die zur Beschreibung der Druckabhängigkeit der DK verwendbaren großen Intervalle in A und B bedingen, daß die Größen A und B gegenüber einzelnen Meßwerten sehr empfindlich sein können. So erhält man für Nitrobenzol von $50,0^{\circ}\text{C}$, wenn man nur die DK-Meßdaten bis zum Druck von 800 at heranzieht, $B = 1048 \text{ at}$, dagegen wenn man erst diejenigen ab 400 at bis 1800 at zur Berechnung benutzt, $B = 1265 \text{ at}$. Dabei entsteht zusammen mit der Tatsache, daß die nach Verfahren I berechneten B fast durchweg unterhalb der B' liegen, der Eindruck der geringfügigen Druckabhängigkeit von B. Schlüsse in dieser Richtung sind jedoch infolge der dazu nicht hinreichenden Meßrichtigkeit weitgehend spekulativ.

In diesem Zusammenhang ist O & B der Vorwurf zu machen, daß sie bei der Diskussion ihrer Ergebnisse die oben geschilderten Probleme völlig verschwiegen. Sie haben auch darauf verzichtet, bei denjenigen DK-Meßserien, bei denen aus Kompressionsmessungen B' bekannt war, einmal beide Parameter nach der Ausgleichsrechnung zu ermitteln und B mit B' zu vergleichen.

Anschließend ist noch eine kurze Untersuchung der der Literatur entnommenen B' -Werte geboten: Bei ihnen ist einerseits zu berücksichtigen, daß sie z.T. nicht korrekt nach der Ausgleichsmethode analog zu Verfahren I aus den Kompressionsdaten berechnet wurden. So haben GIBSON u. Mitarb. die Daten für Benzol und seine Derivate folgendermaßen gewonnen: Mit Hilfe der Ausgleichsrechnung bestimmten GIBSON und KINCAID (75) B und C der TAIT-Gleichung aus Kompressionswerten für Benzol für eine Temperatur. C/V_0 wurde nun als

Konstante aufgefaßt und damit die B-Werte für Benzol für die anderen Temperaturen sowie von GIBSON und LOEFFLER (69) aus der Kompression bei 1000 Bar auch die für Chlor-, Brom-, Nitrobenzol und Anilin für verschiedene Temperaturen ausgerechnet. Mit den so erhaltenen Größen konnten GIBSON u. Mitarb. zeigen, daß das experimentelle Material im Bereich zwischen 1 und 1250 Bar sehr genau dargestellt wird (Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Werten $\leq \pm 1 \cdot 10^{-4}$). GIBSON u. Mitarb. wandten also die Ausgleichsrechnung nur einmal an. Eine konsequente Durchführung der Methode der kleinsten Quadrate würde wahrscheinlich geringfügig abgewandelte Ergebnisse liefern, jedoch ist wegen der enorm genauen Darstellung der Meßwerte keine starke Verschiebung zu erwarten.

Andererseits sind Volumenänderungen genauer zu messen als die Änderungen reziproker Dielektrizitätskonstanten. Spezifische Volumina kann man bei Normaldruck auf $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ genau bestimmen. Daher können GIBSON und LOEFFLER (69) für die Kompression $\Delta V/V_0$ einen Fehler von wenigen Promille angeben. Dielektrizitätskonstanten kann man bei Normaldruck in einigen günstigen Fällen maximal auf 0,1% genau messen. Unter Druck dürften die von uns angegebenen Fehler um 1% nicht wesentlich zu unterschreiten sein. Wenn man nun berücksichtigt, daß die relative Volumenänderung unter Druck in der gleichen Größenordnung wie die relative DK-Änderung liegt (nämlich um 10 - 20 % bei 2000 at und unseren Temperaturen), erkennt man, daß die relative Differenz der reziproken DK mit einem größeren Fehler behaftet ist als die Kompression. Infolgedessen lassen sich die Konstanten der TAIT-Gleichung präziser angeben als diejenigen der Formel von O & B.

Bisher wurden nur von wenigen Flüssigkeiten die Kompressionen sehr genau gemessen und die B' daraus berechnet. Für einige Flüssigkeiten existieren Daten von verschiedenen Autoren, allerdings jeweils nur für eine Temperatur. Tabelle 49 zeigt, daß sie teils sehr gut, teils weniger gut übereinstimmen:

Tabelle 49 : B'-Werte für einige Flüssigkeiten nach verschiedenen Autoren

Autor: GIBSON u. LOEFFLER (70) NEWITT u. WEALE (81)

B' von Tetra, 25°C:	884,1 at	882,3 at
B' von Chlorbenzol, 25°C:	1273,7 at	1230,7 at

Zusammenfassend können wir dazu feststellen, daß - abgesehen von Aceton - die Abweichungen der B' von den B nicht in erster Linie durch Fehler in den B' bedingt sein dürften. Für die untersuchten Flüssigkeiten, für die hinreichend genaue B' -Werte zur Verfügung stehen, kann als nachgewiesen angesehen werden, daß in den untersuchten Druck- und Temperaturbereichen eine sehr genaue Darstellung der Meßwerte durch die Formel von O & B mit $B(T)=B'(T)$ erfolgt.

833. Die Temperaturkonstanz der Größe $A\xi_0$

Vergleicht man die nach Verfahren II bzw. bei Benzylalkohol und Aceton die nach Verfahren I erhaltenen Werte für $A\xi_0$ miteinander, so ist bei manchen ein geringer Temperaturgang (Benzol, Tetra, Benzylalkohol, Nitrobenzol) derart zu erkennen, daß $A\xi_0$ mit wachsender Temperatur abnimmt, bei anderen (n-Hexan, Chlorbenzol, Aceton) dagegen nicht. Dabei müssen wir nun berücksichtigen, daß die berechneten Mittelwerte $A\xi_0$ nur in geringer Entfernung der Einzelwerte liegen. Sehen wir von Benzylalkohol ab, so beträgt die größte Differenz etwa 2,5 %, meist beläuft sie sich auf 1 %. Wenn wir diese Abweichungen, um eine Vorstellung des Einflusses von Meßwertfehlern auf A zu erhalten, mit den nach Verfahren I ermittelten ΔA vergleichen, so erkennen wir, daß jene entweder klein gegen diese sind oder in der gleichen Größenordnung liegen. Die willkürliche Lage der Daten $A\xi_0$ zueinander in der zweiten Gruppe legt daher den Schluß nahe, daß eine statistische Streuung um einen in Wirklichkeit konstanten Wert vorliegt.

Bzüglich der ersten Gruppe sieht man am Beispiel des Benzols, daß das Produkt $A\xi_0$ auf Änderungen in B sehr empfindlich reagiert: Bei den nach Verfahren I erhaltenen Daten stellt man eine Zunahme, bei den nach Verfahren II berechneten eine Abnahme mit wachsender Temperatur fest. Ähnlich ist es bei anderen Stoffen. Wir können daher dem gefundenen Temperaturgang kein großes Gewicht beimessen. Vielmehr ist auch hier anzunehmen, daß es sich nur um statistische Schwankungen um einen konstanten Wert handelt.

HÜCKEL und GANSSAUGE folgend, stellten wir trotz unserer Bedenken (Abschn.72) für die unpolaren Flüssigkeiten $\Delta \ln(A\xi_0)/\Delta T$ und $\Delta \ln \xi_0/\Delta T$ einander gegenüber. Tabelle 50 zeigt, daß die beiden Werte, absolut genommen, jeweils in der gleichen Größenordnung liegen. Da jedoch verschiedene Vorzeichen auftreten sowie wegen der Kleinheit von

$\Delta \ln(A\epsilon_0)$ ist natürlich ein Schluß auf einen Temperaturgang ebenso unsicher wie bei $A\epsilon_0$ selbst.

Tabelle 50 :

Substanz	ΔT	$\frac{\Delta \ln(A\epsilon_0)}{\Delta T}$	$\frac{\Delta \ln \epsilon_0}{\Delta T}$
n-Hexan	(35 - 20) ^o	3,5 · 10 ⁻⁴	-8,1 · 10 ⁻⁴
	(50 - 35) ^o	-3,3 · 10 ⁻⁴	-8,9 · 10 ⁻⁴
Benzol	(35 - 20) ^o	-22,1 · 10 ⁻⁴	-8,8 · 10 ⁻⁴
	(50 - 35) ^o	-3,9 · 10 ⁻⁴	-9,1 · 10 ⁻⁴
Tetra	(35 - 20) ^o	-6,4 · 10 ⁻⁴	-8,8 · 10 ⁻⁴
	(50 - 35) ^o	-5,0 · 10 ⁻⁴	-9,3 · 10 ⁻⁴

Zusammenfassend ist festzustellen, daß, falls ein Temperaturgang in $A\epsilon_0$ vorhanden ist, derselbe in der Größe der statistischen Schwankungen infolge der begrenzten Meßrichtigkeit der DK-Werte liegt, so daß in erster Näherung eine Temperaturkonstanz von $A\epsilon_0$ angenommen werden kann.

Die durch Konstantsetzen von $A\epsilon_0$ erhaltenen B-Werte weichen nicht weit von den Kompressionsdaten B' ab. Die damit berechneten DK-Werte wiederum stimmen je nach Richtung und Größe der erfolgten Verschiebung der A und B teils etwas besser, teils etwas schlechter als die mit den B' ermittelten mit den Meßergebnissen überein. Bei den unpolaren und niederpolareren Flüssigkeiten haben wir wieder maximale Abweichungen unter 1 ‰, bei den stark polaren, wenn wir von den in der Nähe der Daten nach CARL liegenden Aceton-Werten absehen, eine maximale Differenz von 1,8 ‰. Meist sind es jedoch wieder nur wenige Zehntel Promille.

Man kann folglich mit B-Daten, die in der unmittelbaren Nähe der aus Kompressionsmessungen bestimmten B' liegen, und mit bezüglich der Temperatur konstanten $A\epsilon_0$ das Druckverhalten der DK für den untersuchten Temperaturbereich sehr genau darstellen.

Wie man aus den Größen B für Benzylalkohol und Aceton ersieht, bei denen direkt mit den nach Verfahren I ermittelten A das Verfahren III angewandt wurde, bewirkt die Konstanz von $A\epsilon_0$, daß die B-Werte für verschiedene Temperaturen in eine sinnvollere Relation zueinander gelangen.

Wegen der unmittelbaren Nähe der nach Verfahren III berechneten B

zu den B' kann man, wenn man die Druckabhängigkeit der DK für irgendeine Temperatur benötigt, um einen Schritt weitergehen und die für die entsprechende Temperatur aus Kompressionsdaten berechnete TAIT-Größe B' zusammen mit einem geeigneten temperaturunabhängigen Faktor $A\epsilon_0$ in die O-&-B-Formel einsetzen und erhält damit eine Relation, die das Druckverhalten der DK im untersuchten Temperaturbereich beschreibt. In der folgenden Tabelle 51 haben wir die maximalen prozentualen Abweichungen der Meßwerte von den mit den B' und den konstanten Mittelwerten $\overline{A\epsilon_0}$ (Verfahren III) berechneten Daten aufgeführt. Wir haben noch die Drucke, bei denen diese auftreten, hinzugefügt, auf die Angabe der einzelnen Differenzen jedoch verzichtet, da diese sich nur wenig von den zu Verfahren III gehörenden und in den Tab. 27 - 47 wiedergegebenen unterscheiden.

Tabelle 51 :

Substanz	Maximale prozentuale Abweichungen von den Meßwerten mit zugehörigem Druck (at) bei der Temperatur					
	20°C		35°C		50°C	
n-Hexan	0,059	(100)	0,081	(100)	0,073	(200)
Benzol	0,074	(300)	0,079	(1200)	0,147	(1800)
Tetra	0,057	(400)	0,034	(600)	0,093	(600)
Chlorbenzol	0,053	(600)	0,120	(1800)	0,091	(300)
Aceton	0,37	(1800)	0,26	(400)	0,38	(300)
Nitrobenzol	0,059	(600)	0,144	(1400)	0,246	(1800)

(Bei Aceton wurden die wenig verlässlichen Werte nach CARL bzw. AMAGAT verwendet.) Die Differenzen sind im allgemeinen wieder wesentlich kleiner als die oben aufgeführten maximalen. Man erkennt, daß die Darstellung geringfügig schlechter ist als diejenigen, bei denen der eine oder gar die beiden Parameter zur Anpassung an die Meßergebnisse zur Verfügung stehen (mit einem geeigneteren $A\epsilon_0$ als es der einfache Mittelwert ist, dürfte noch ein besserer Ausgleich der Abweichungen bei den verschiedenen Temperaturen zu erzielen sein). Trotzdem kann man behaupten, daß die Formel von O & B mit $B = B'$ und temperaturunabhängigem $A\epsilon_0$ in dem untersuchten Druck- und Temperaturbereich die benötigten DK-Werte für Flüssigkeiten mit großer Genauigkeit liefert.

Natürlich besteht das Problem, daß die angenommene Konstanz für einen gewissen Bereich nur eine scheinbare ist, d.h. daß die Kon-

stanz auf Kosten einer schlechteren Beschreibung erzwungen wird. Wenn dies zutrifft, so ist in dem von uns vermessenen Druck- und Temperaturintervall die Verschlechterung nicht schwerwiegend. Schließlich wird die Größe C/V_0 in der TAIT-Gleichung ebenfalls als Konstante bezüglich der Temperatur angesehen und mit ihrer Hilfe eine genaue Darstellung des experimentellen Materials erzielt, obwohl GINELL (82) von der Theorie her eine geringe Temperaturabhängigkeit nachweisen konnte. Dasselbe gilt für die Konstanz von B' bezüglich des Druckes (83). Solange eine Beschreibung im Rahmen der Meßrichtigkeit zu erzielen ist, kann man gegen dieses Verfahren nichts einwenden, wenn nicht sehr ernsthafte theoretische Argumente dagegen sprechen, was in unserem Fall nicht zutrifft. Wir müssen erwarten, daß die diskutierten Beziehungen nur für einen beschränkten Bereich Gültigkeit besitzen. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß für größere Temperatur- und Druckintervalle die Formel von O & B mit den Zusatzbedingungen modifiziert werden muß, wie auch die TAIT-Gleichung nicht bis zu beliebig hohen Drucken gilt.

834. Weiterführende Untersuchungen

Die Schwierigkeiten bei der Formel von O & B liegen einerseits in dem breiten Spektrum von A und B, das die Meßwerte darzustellen vermag sowie in der daraus resultierenden Empfindlichkeit dieser Größen gegenüber geringfügigen Variationen der Meßergebnisse. Andererseits fehlt jede theoretische Deutung von A, während für das aus der TAIT-Gleichung stammende B' natürlich die Deutungsversuche, die für die TAIT-Konstanten unternommen wurden, zur Verfügung stehen. Allerdings scheint man auch bei der TAIT-Gleichung das Stadium einer befriedigenden Theorie noch nicht erreicht zu haben.

Um noch genauere Entscheidungen treffen zu können, müßte man die Meßrichtigkeit der DK um mindestens eine Zehnerpotenz steigern. Dies bereitet jedoch bereits bei Messungen unter Normaldruck z.T. schon erhebliche Schwierigkeiten, die durch die Druckerhöhung infolge der endlichen Kompressibilität der Materialien der Meßzelle sowie wegen Schwierigkeiten bei genauen Druckmessungen noch beträchtlich vermehrt werden. Eine andere Möglichkeit bestünde darin, bei unveränderter Meßrichtigkeit der DK den Druckbereich nach

höheren Drucken zu erweitern. Da aber die Meßrichtigkeit mit wachsendem Druck infolge der oben angegebenen Gründe zurückgeht, sind auch auf diesem Weg bedeutende Hindernisse zu erwarten.

9. Literaturverzeichnis

- (1) J.G.KIRKWOOD J.Chem.Phys. 2 (1934), 351
- (2) H.KELM Dissertation Frankfurt a.M. (1961)
- (3) H.BRAUER Dissertation Frankfurt a.M. (1962)
- (4) W.C.RÖNTGEN Wied.Ann. 52 (1894), 593
- (5) F.RATZ Z.phys.Chem. 19 (1896), 94
- (6) R.ORTVAY Ann.d.Phys. 36 (1911), 1
- (7) G.FALCKENBERG ibid. 61 (1920), 145
- (8) F.WAIBEL ibid. 72 (1923), 161
- (9) M.GRENACHER ibid. 77 (1925), 138
- (10) CH.FRANCKE ibid. 77 (1925), 159
- (11) L.CAGNIARD Ann.de Physique 2 (1928), 460
- (12) H.KYROPOULOS Z.f.Physik 40 (1927), 507
- (13) W.E.DANFORTH Phys.Rev. 38 (1931), 1227
- (14) Z.T.CHANG Chinese Journal of Physics Vol.1,
No.2 (1934), 1
- (15) R.K.P.SCAIFE Proc.Phys.Soc. B 68 (1955), 790
- (16) B.B.OWEN und S.R.BRINKLEY Phys.Rev. 64 (1943), 32
- (17) B.B.OWEN J.Chem.Educ. 21 (1944), 59
- (18) E.HÜCKEL und E.GANSSAUGE Z.phys.Chem. N.F. 12 (1957), 110
- (19) F.OEHME "Dielektr.Meßmethoden" 2.Aufl.
Weinheim (1962)
- (20) C.J.F.BÖTTCHER "Theory of Electric Polarisation"
Amsterdam (1952)
- (21) R.MECKE und R.L.SCHUPP Z.Elektrochem. 52 (1948), 40
- (22) R.MECKE und R.L.SCHUPP ibid. 52 (1948), 54
- (23) "Beschreibung und Bedienungsanwei-
sung zum Dipolmeter Type DM 01"
Weilheim
- (24) S.D.HAMANN "Physico-Chemical Effects of
Pressure" London (1957)
- (25) P.W.BRIDGMAN "The Physics of High Pressure"
London (1952)
- (26) E.v.ANGERER - H.EBERT "Techn.Kunstgriffe bei phys.Unter-
suchungen" 12.Aufl. Braunschweig
(1959), S.140
- (27) E.H.AMAGAT Ann.de Chim.et de Phys. 6ième série
tome 29 (1893), 68

- (28) U.RAYDT und G.TAMMANN Z.anorg.Chem. 83 (1913), 257
- (29) T.C.POULTER Phys.Rev. 40 (1932), 860
- (30) A.MICHELS und C.MICHELS Phil.Trans.Roy.Soc. A 231 (1933), 409
- (31) H.J.WELBERGEN J.Sci.Inst. 10 (1933), 247
- (32) P.W.BRIDGMAN Proc.Am.Acad.Arts and Sci. 74 (1940), 11
- (33) P.W.BRIDGMAN ibid. 76 (1948), 55
- (34) F.LAZARRE Le Journ.de Phys.et le Radium 14 (1953), 212
- (35) F.LAZARRE, J.R.SAUREL J.Rech.du C.N.R.S. (Laboratoires und B.VODAR de Bellevue) 5 (1954), 320
- (36) P.JOHNANNIM ibid. 5 (1954), 324
- (37) NAT.BUREAU OF STANDARDS Techn.News Bull.N.B.S. 39 (1955), 71
- (38) D.GUGAN J.Sci.Inst. 33 (1956), 160
- (39) H.SAECHTLING und "Kunststoff-Taschenbuch" 15.Ausg. W.ZEBROWSKI München (1961)
- (40) Datenblatt:"Die phys.Eigensch.der keram.Isolierstoffe der STEMAG" Lauf (Pegnitz)
- (41) Cl.SCHAEFER "Einf.in d.theoret.Phys. III,1.T." 2.Aufl. Berlin (1950)
- (42) R.FELDTKELLER "Einf.in d.Vierpoltheorie d.el. Nachrichtentechnik" 7.Aufl. Stuttgart (1959)
- (43) I.TIMMERMANS, A.M.PIETTE Bull.Soc.Chim.Belg. 64 (1955), 5 und R.PHILIPPE
- (44) R.MECKE, R.JOECKLE und Z.Elektrochem. 66 (1962), 239 G.KLINGENBERG
- (45) R.MECKE und W.LUDWIG ibid. 66 (1962), 248
- (46) R.MECKE und R.JOECKLE ibid. 66 (1962), 255
- (47) LANDOLT - BÖRNSTEIN "Zahlenwerte und Funktionen aus Physik,Chemie usw." 6.Aufl. II.Bd. 6.Teil,"El.Eigensch.I" Berlin (1959)
- (48) R.MECKE und K.ROSSWOG Z.Elektrochem. 60 (1956), 47
- (49) R.J.W.LE FÈVRE Trans.Farad.Soc. 34 (1938), 1127
- (50) D.P.EARP und S.GLASSTONE J.Chem.Soc. (1935), 1709
- (51) A.A.MARYOTT und E.R.SMITH "Table of Dielectric Constants of

- (52) "Pure Liquids" Nat. Bureau of Standards Washington (1951)
"Internat. Critical Tables" Vol. VI New York und London (1929)
- (53) H. ULICH und W. NESBITAL Z. phys. Chem. B 16 (1932), 221
- (54) R. H. COLE J. Chem. Phys. 9 (1941), 251
- (55) L. HARTSHORN, J. V. L. PARRY und L. ESSEN Proc. Phys. Soc. B 68 (1955), 422
- (56) H. EBERT "Physikal. Taschenbuch" 2. Aufl. Braunschweig (1957)
- (57) HOUBEN - WEYL "Methoden der organ. Chemie" 4. Aufl. Bd. I/2 S. 765 Stuttgart (1959)
- (58) J. F. J. DIPPY, H. O. JENKINS und J. E. PAGE J. Chem. Soc. (1939), 1391
- (59) A. WEISSBERGER "Technique of Organic Chemistry" Vol. VII, 2nd Ed. New York (1955)
- (60) C. D. HODGMAN, R. C. WEAST und S. M. SELBY "Handbook of Chemistry and Physics" 42nd Ed. Cleveland (Ohio) (1960)
- (61) Datenblätter über "Molekularsiebe der LINDE COMPANY" New York
- (62) F. OEHME Chemiker-Zeitung 83 (1959), 330
- (63) G. HESSE u. H. SCHILDKNECHT Angew. Chem. 67 (1955), 737
- (64) G. WOHLLEBEN ibid. 67 (1955), 741
- (65) F. OEHME und H. WIRTH "Die Bestimmung des molekularen Dipolmomentes unter spez. Verwend. d. Dipolmeters Type DM 01 der WTW" Weilheim (1960)
- (66) A. AUDSLEY und F. R. GOSS J. Chem. Soc. (1950), 2989
- (67) R. E. GIBSON J. Am. Chem. Soc. 56 (1934), 4
- (68) R. E. GIBSON ibid. 57 (1935), 284
- (69) R. E. GIBSON u. O. H. LOEFFLER J. Phys. Chem. 43 (1939), 207
- (70) R. E. GIBSON u. O. H. LOEFFLER J. Am. Chem. Soc. 61 (1939), 2515
- (71) M. BORN Z. f. Physik 1 (1920), 45
- (72) G. TAMMANN "Über die Beziehungen zw. den inneren Kräften und Eigensch. d. Lösungen" Leipzig (1907)
- (73) B. BAULE "Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs" Bd. II, 6. Aufl. Leipzig (1959)

- (74) H.E.EDULJEE, D.M.NEWITT J.Chem.Soc. (1951), 3086
und K.E.WEALE
- (75) R.E.GIBSON u.J.F.KINCAID J.Am.Chem.Soc. 60 (1938), 511
- (76) R.E.GIBSON u.O.H.LOEFFLER ibid. 63 (1941), 898
- (77) H.CARL Z.phys.Chem. 101 (1922), 238
- (78) E.H.AMAGAT Ann.de Chim.et de Phys. 6ième série
tome 29 (1893), 505
- (79) P.W.BRIDGMAN Proc.Am.Acad.Arts and Sci. 49
(1913), 1
- (80) T.W.RICHARDS und J.W.SHIPLEY J.Am.Chem.Soc. 38 (1916), 989
- (81) D.M.NEWITT und K.E.WEALE J.Chem.Soc. (1951), 3092
- (82) R.GINELL J.Chem.Phys. 35 (1961), 1776
- (83) R.GINELL ibid. 34 (1961), 1249

L e b e n s l a u f

Am 17. Mai 1934 wurde ich als Sohn des Ingenieurs Karl Neumann und seiner Ehefrau Else geb. Spahn in Frankfurt a.M. geboren. Von Ostern 1940 besuchte ich bis März 1944 die Grundschule in Frankfurt a.M., anschließend in Gemünden im Westerwald, wohin ich damals evakuiert worden war. Nach meiner Rückkehr nach Frankfurt a.M. trat ich 1946 in die Sexta des Helmholtz-Realgymnasiums ein. Hier legte ich im März 1955 die Reifeprüfung ab und begann anschließend an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität das Studium der Physik.

Im Juli 1957 bestand ich die Diplom-Vorprüfung und im Dezember 1960 die Diplom-Prüfung für Physiker. Meine Diplomarbeit hatte ich ebenso wie die vorliegende Arbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Hermann Hartmann am Institut für physikalische Chemie in Frankfurt a.M. angefertigt, und zwar lautete das Thema: "Ein elektrisches Schwingkreismodell zur Ermittlung der π -Elektronenzustände bei ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen"

Anschließend begann ich meine Doktorarbeit.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Hermann Hartmann, bin ich für die Themenstellung, für seine Unterstützung und sein reges Interesse am Fortgang der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. Günter Rinck danke ich für viele anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft spreche ich meinen Dank für finanzielle Förderung der Arbeit aus.

